

Fragmentierte Stärken

Hydrogelartige Cobinder in Papier-Streichfarben

Dem Fachbereich Chemie der
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Vinka Handarto
aus Cirebon, Indonesien

Berichterstatter: Prof. Dr. phil. E. Gruber

Mitberichterstatter: Prof. Dr. M. Rehahn

Tag der Einreichung: 13. 12. 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 02. 2006

Darmstadt 2005

D17

Diese Arbeit wurde an der Technischen Universität Darmstadt, im Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, unter Anleitung von Professor Dr. E. Gruber in der Zeit von Juli 2002 bis Dezember 2004 durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Gruber für die Ermöglichung der Dissertationsarbeit mit einem interessanten Thema, für die erhaltene Unterstützung, sowie für seine stete Gesprächsbereitschaft und die gewährten Freiräume meinen herzlichen Dank aussprechen.

Ebenso möchte ich mich bei den Projektbegleitern Herrn Dr. Woll und Ing. Dijksterhuis von der Fa. Emslandstärke, Emsland sowie Dr. Hemmes und Dipl.-Ing. Geismann von der Fa. m-real, Bergisch Gladbach, für die zur Verfügungsstellung der Produktmuster und der Messgeräte sowie für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. Schempp für die redaktionelle Arbeit herzlich.

Den Mitarbeitern dieses Arbeitskreises danke ich für die immer kameradschaftliche und gute Atmosphäre sowie für die Hilfsbereitschaft.

Insbesondere danke ich meinem lieben Mann Meinarto Tee, meinen lieben Eltern Jusak Handarto und Mariam E. Pudjiati, und meinen Brüdern, die mir im Laufe dieser Arbeit moralische Unterstützung entgegengebracht haben.

Bei der Indonesischen Missionsgemeinde in Frankfurt als meiner Familie in Deutschland bedanke ich mich ebenso, insbesondere bei Fam. Obadja, Andi, Hady und Gregoria.

Mein größter Dank gebührt meinem Herrn Jesus Christus für Sein stetes Dasein, Seine Liebe und Hoffnung, Seinen Mut und Trost sowie für jeden Erfolg.

Publikationen

1. Gruber, E.; Handarto, V.; Geismann, V.; Woll, K.L.: *Potenziale von fragmentierter Stärke als Streichfarbenbindemittel*. 22. PTS-Streicherei Symposium, Baden-Baden. 2005.
2. Gruber, E.; Handarto, V.; Geismann, V.; Woll, K.L.: *Potenziale von fragmentierter Stärke als Streichfarbenbindemittel*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 2005. 22: p. 1381 - 1384.
3. Gruber, E.; Handarto, V.; Geismann, V.; Woll, K.L.: *Fragmentierte Stärke in Streichfarben*, in Stärke als Promoter für das Erzielen optimaler Stoff- und Papiereigenschaften - PTS Manuskript PTS-MS 558. 2005. p. 11-1 – 11-14.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	V
1 EINLEITUNG	1
1.1 Problemstellung	3
1.2 Ausgangszustand	4
1.3 Zielsetzung und Aufgabenstellung.....	5
2 THEORETISCHER TEIL.....	7
2.1 Stärke.....	7
2.1.1 Quellung.....	8
2.1.2 Verkleisterung und Retrogradation	11
2.1.3 Modifizierung.....	13
2.2 Papier-Streichen	16
2.2.1 Aufbau von Streichfarben	17
2.2.2 Wechselwirkungen in Streichfarben	19
2.3 Viskosität von Streichfarben	20
2.4 Papieralterung	22
2.5 Grundlage der durchgeführten Messungen.....	25
2.5.1 Messungen an Streichfarben	25
2.5.1.1 Feststoffgehalt	25
2.5.1.2 Wasserrückhaltevermögen	26
2.5.1.3 Immobilisierung	27
2.5.1.4 Fliessverhalten.....	29

2.5.2	Untersuchungen an gestrichenen Papieren.....	32
2.5.2.1	Flächenbezogene Papier-Masse, Auftragsmasse und Papierdicke.....	33
2.5.2.2	Porosität.....	33
2.5.2.3	Rauigkeit	35
2.5.2.4	Bedruckbarkeitsbeurteilung	35
2.5.2.5	Optische Eigenschaften.....	36
3	ERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER UNTERSUCHUNGEN.....	39
3.1	Untersuchungen an fragmentierten Stärken	39
3.1.1	Partikelgrößenverteilung.....	39
3.1.1.1	Trocken gesiebte fragmentierte Stärke.....	47
3.1.1.2	Modellvorstellungen zur Partikelquellung.....	49
3.1.2	Quellvermögen.....	50
3.1.2.1	Einfluss des Vernetzungsgrads	50
3.1.2.2	Einfluss der Ladungsstärke kationischer fragmentierter Stärke.....	52
3.1.3	Verkleisterungs- und Retrogradationsverhalten.....	53
3.2	Einfluss der fragmentierten Stärke auf Streichfarben-Eigenschaften.....	56
3.2.1	Einfluss auf die Streichfarben-Viskosität.....	57
3.2.2	Einfluss auf die Streichfarben-Struktur.....	59
3.2.2.1	Packungsdichte.....	59
3.2.2.1.1	Einfluss der Bindemittel-Menge und der Menge an fragmentierter Stärke.....	63
3.2.2.1.2	Einfluss des Vernetzungsgrads der fragmentierten Stärke.....	64
3.2.2.2	Scherstabilität.....	65
3.2.2.3	Porosität.....	68
3.2.3	Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen.....	69
3.3	Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Eigenschaften gestrichener Papiere.....	72
3.3.1	Einfluss auf die Papierdicke.....	72
3.3.2	Einfluss auf die Porosität	74
3.3.3	Einfluss auf die Rauigkeit	78

3.3.4	Einfluss auf die Bedruckbarkeit	80
3.3.5	Einfluss auf die optischen Eigenschaften.....	82
3.3.6	Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit.....	83
3.4	Technische Anwendung	87
4	EXPERIMENTELLER TEIL	88
4.1	Eingesetzte Materialien.....	88
4.1.1	Pigment	88
4.1.2	Latex.....	88
4.1.3	Fragmentierte Stärke	88
4.1.4	CMC.....	89
4.1.5	Streichrohpapier	89
4.1.6	Schwärzungsöl	90
4.2	Durchführung der Untersuchungen an Stärken	90
4.2.1	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	90
4.2.2	Bestimmung des Quellvermögens.....	91
4.2.3	Bestimmung der Verkleisterungs- und Retrogradationstendenz.....	91
4.2.4	Bestimmung der zugänglichen Nettoladung durch Polyelektrolyt-Titration	91
4.3	Herstellung der Stärkesuspension	92
4.4	Herstellung der Streichfarben.....	92
4.4.1	Herstellung der Referenzfarbe	93
4.4.2	Herstellung der Streichfarbe mit „gekochter“ fragmentierter Stärke.....	93
4.4.3	Herstellung der Streichfarbe mit ungekochter fragmentierter Stärke	93
4.5	Untersuchungen an Streichfarben	94
4.5.1	Bestimmung des Feststoffgehalts.....	94
4.5.2	Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens.....	94
4.5.3	Bestimmung der Immobilisierungszeit	95
4.5.4	Bestimmung der Viskosität mit einem Brookfieldviskosimeter	95
4.5.5	Messung des scherabhängigen Fließverhaltens	95

4.6	Papier-Streichen im Labormaßstab	96
4.7	Bestimmung der papiertechnologischen Eigenschaften	96
4.7.1	Bestimmung der flächenbezogenen Masse und Auftragsmasse	97
4.7.2	Bestimmung der Dicke bzw. des spezifischen Volumens	97
4.7.3	Bestimmung der Porosität	97
4.7.4	Bestimmung der Rauigkeit.....	97
4.7.5	Bestimmung der Bedruckbarkeit.....	98
4.7.6	Bestimmung der optischen Eigenschaften	98
4.8	Untersuchung der Alterungsbeständigkeit	99
5	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	100
5.1	Eigenschaften fragmentierter Stärken	101
5.2	Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Streichfarben-Eigenschaften... 102	
5.3	Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Eigenschaften der gestrichenen Papiere.....	104
5.4	Ergebnisse eines Pilotversuchs	105
6	RESUMÉ.....	106
7	PERSPEKTIVEN	108
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	109

Abkürzungsverzeichnis

ÅA	Åbo Akademie
°C	Grad Celsius
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CMC	Carboxymethylcellulose
d	Tage
DIN	Deutsches Institut für Normung
Elrepho	Elektrisches-Reflektions-Photometer
EU	Europäische Union
FRAS	fragmentierte Stärke
g	Gramm
GCC	gemahlenes Calciumcarbonat (ground calcium carbonate)
h	Stunde
ISO	International Standardization Organization
m	Masse
min	Minute
PCD	Partikel-Charge-Detector
PDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PES-Na	Natrium-Polyethensulfonat
s	Sekunde
SB	Styrol/Butadien-Latexbinder
T	Temperatur
TOC	Total Organic Carbon
UpM	Umdrehungen pro Minuten
V ₀	Trocken-Schüttvolumen
V _{ps}	partielles spezifisches Volumen
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken
WR _G	gravimetrisch bestimmte Wasserretention

1 Einleitung

Stärke ist ein umweltfreundlicher, nachwachsender und wirtschaftlich günstiger Rohstoff, der schon seit langer Zeit in verschiedenen Industriesektoren eingesetzt wird. Die für industrielle Zwecke benutzte Stärke wird als Industriestärke bezeichnet. In Deutschland werden jährlich ca. 1,5 Mio. Tonnen Industriestärke eingesetzt. Der Anteil im Nichtnahrungsmittelsbereich beträgt ca. 40 % mit der Papierindustrie (auch in den EU-Ländern) als Hauptverbraucher.^[1, 2] Im Jahr 1998 wurden insgesamt 435 Tsd. Tonnen Stärke in der Papier- und Wellpappenindustrie in Deutschland verwendet, was einem relativen Anteil von ca. 73 % der Nichtnahrungsmittel-Industriestärke entspricht.^[3] Der Verbrauch an Industriestärke steigt in der Papierindustrie mit leichtem Aufwärtstrend weiter.^[2]

Stärke gehört zu den wichtigsten Hilfsmitteln für die Herstellung von Papier, Karton und Wellpappe. Die hohe Stärke-Einsatzmenge in der Papierindustrie wird durch die ständig zunehmende chemische Veredlung der Industriestärken ermöglicht. Die Anpassungsfähigkeit der Stärke an die Produktionsbedingungen wird durch die Derivatisierungen seitens der Stärkeindustrie stetig erhöht und die Technologien zur Stärkeaufbereitung vor ihrem Einsatz werden auch ständig verbessert. Gleichzeitig kann die Produktqualität der Papiererzeugnisse durch die Stärke verbessert werden.

Vorwiegend in vier Einsatzgebieten wird Stärke bei der Papierherstellung angewandt: Oberflächenleimung, Masseleimung, Sprühaufrag und Oberflächenveredlung (Streicherei). Hierzu kommt die Verwendung als Klebstoff für die Verbindung von Wellpappenlagen.

Die Abbildung 1 zeigt die Stellen, wo jeweils Stärke im Papier-Produktionsprozess eingesetzt wird.^[4]

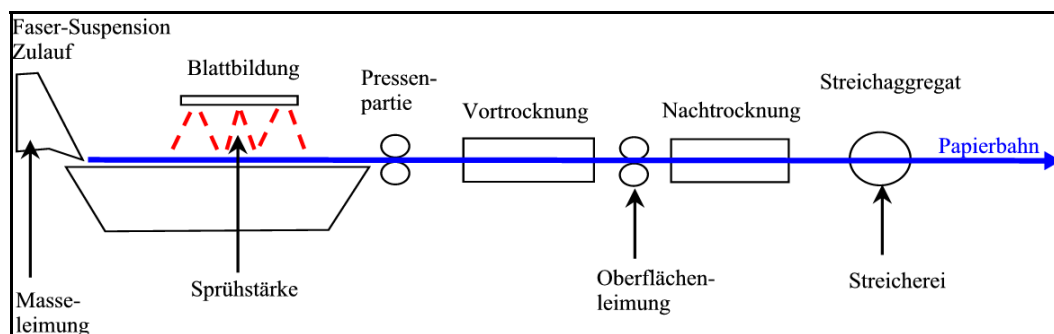


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Papiermaschine und der Einsatzgebiete der Stärke bei der Papierherstellung

Der Verbrauchs-Anteil der jeweiligen Einsatzgebiete (in Deutschland im Jahr 1998) ist in Abbildung 2 zusammengefasst.^[5]

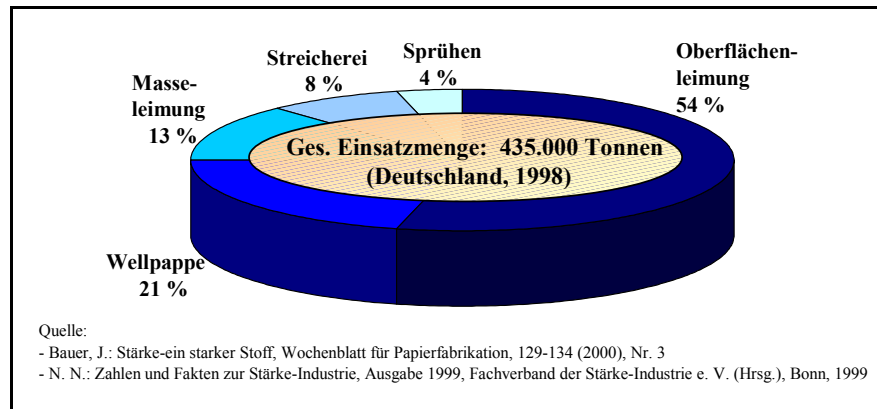


Abbildung 2: Einsatzgebiete der Stärke in der Papier- und Wellpappenindustrie in Deutschland im Jahr 1998

Die Aufgabe der Stärke in den Anwendungsformen Oberflächenleimung, Masseleimung und Sprühstärke ist hauptsächlich, die mechanischen Festigkeiten des Papiers zu steigern. Die Papierfestigkeiten werden aufgrund der vermehrten Verwendung von Recyclingfasern und durch das Ersetzen von Fasern mit kostengünstigeren anorganischen Materialien (wie Calciumcarbonat), die als Füllstoffen bezeichnet werden, kritisch. Stärke als hochmolekulare Substanz mit stark hydrophilem Charakter ist in der Lage, die Anzahl der Bindungen zwischen den Papierbestandteilen (Fasern, Füllstoffen) zu erhöhen, vorwiegend durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.^[6, 7, 8]

In der Oberflächenveredlung (Streicherei) hat Stärke Binder- oder meistens Cobinderfunktion.

Das Streichen des Papiers ist für hochwertige Druckerzeugnisse wie Kunstdruckpapiere oder hochwertige Werbebroschüren erforderlich. Durch das Streichen erhält das Papier eine „neue“ Oberfläche mit höherer Weiße, Glätte und Geschlossenheit. Ein gestrichenes Papier ist demnach in der Lage, ein Druckbild über ein entsprechendes Druckverfahren (Offset-, Tief-, Hochdruck) möglichst vorlagetreu wiederzugeben. Die Jahresproduktion an gestrichenem Papier in Deutschland lag 2003 bei etwa 4 Mio. Tonnen. Dies entspricht ca. 21 % der Gesamtproduktion von Papier, Karton und Wellpappe.^[9]

Das Papierstreichen erfolgt, indem auf das zu veredelnde Papier (so genannte Streichrohpapier) in einem oder mehreren Arbeitsgängen mit Hilfe entsprechender Aggregate wie

Rakelstreichmaschinen eine so genannte Streichfarbe aufgebracht wird. Die gestrichenen Papiere setzen sich also aus dem Rohpapier und den Strichschichten zusammen.

Die aufzutragende Streichfarbe besteht aus Streichpigmenten (vorzugsweise Kaoline und Calciumcarbonate), Bindemitteln, einigen Additiven wie optischen Aufhellern, und Wasser. Die Streichpigmente liefern Weiße und Glätte, während die Bindemittel die Funktion haben, die Pigmentpartikel innerhalb der Strichschicht sowie die Strichschicht am und im Rohpapier so fest zu verankern, dass beim Druckprozess und beim Gebrauch des Endprodukts keine Strichbestandteile herausgerissen werden. Eingesetzt wurden früher Bindemittel vorwiegend auf Stärkebasis, heute werden aber primär vollsynthetische Polymer-Latices verwendet.

1.1 Problemstellung

Der Einsatz der Stärke als Bindemittel in Papier-Streichfarben wird zunehmend durch die vollsynthetischen Polymere auf Basis von Polystyrol, Polybutadien oder Polyacrylaten verdrängt, trotz des erheblichen Preisunterschieds zwischen den synthetischen und natürlichen Rohstoffen. Stärke ist etwa zehnmal kostengünstiger als z. B. Styrol/Butadien-Latex.

Ein Grund für diesen Trend ist unter anderem, dass die in Streichfarben bisher eingesetzten Stärke-Bindemittel vor der Anwendung „verkleistert“ werden müssen und somit in weitgehend gelöster Form verwendet werden. Der so entstandene Stärkekleister ist hochviskos und hat zudem die Neigung zu retrogradieren. Die während des Streichprozesses stattfindende Retrogradation von Stärkemolekülen kann zu einer instabilen Streichfarben-Viskosität und somit zu nicht konstanter Produktqualität führen.^[10, 11]

Stärkekleister enthält sehr viel mehr Wasser als Latex und aufgrund sehr hoher Viskosität muss zusätzlich die Streichfarbe mit einer hohen Wasser-Menge hergestellt werden. Man erhält dadurch nur eine Streichfarbe mit niedrigem Feststoffgehalt, was einen hohen Energiebedarf für die Trocknung des gestrichenen Papiers erfordert.

Im Gegensatz dazu ermöglichen Latices als relativ hydrophobe Polymere die Herstellung einer Streichfarbe mit sehr hohem Feststoffgehalt und besserer Verarbeitbarkeit und man erhält einen Fertigstrich mit besserem Eigenschaftsprofil.^[12]

Weltweit ist der Ausgangsstoff für die Herstellung von Polymer-Latices, das Erdöl, aber nur begrenzt vorhanden und aus ökologischen Gründen besteht ein Bedarf an polymeren

Bindemitteln aus nachwachsenden Rohstoffen für das Streichen von Papier. Stärke, die seit langem als Bindemittel in Streichfarben bekannt ist, sollte durch mechanische und chemische Modifizierung in die Lage versetzt werden können, diese Problemstellung zu lösen. Eine Möglichkeit dafür wäre eine durch Vernetzung in Wasser unlöslich gemachte Stärke, die weniger quillt und die Streichfarben-Viskosität nicht zu stark erhöht.

1.2 Ausgangszustand

Frühere Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis (BMVEL-Projekt 94 NR 085 mit dem Thema „Untersuchungen zum Einsatz von granulären Stärkeprodukten bei der Herstellung von Papier“) führten zu einem neuen Stärkeprodukt, den so genannten „fragmentierten Stärken“.^[13]

Fragmentierte Stärke (abgekürzt: FRAS) ist ein Stärkeprodukt, welches durch chemische Vernetzung und anschließende mechanische Extrusion gewonnen wird. Die mechanische Zerkleinerung erfolgt, indem die Masse der vernetzten (und eventuell auch derivatisierten) Stärke extrudiert wird. Beim Austritt expandiert die Masse aufgrund des Druckabfalls schlagartig und die Stärkekörner brechen in viele kleine Teile auf. Dadurch entstehen überwiegend unlösliche Stärkefragmente und eine geringe Menge kaltlöslicher Stärkeanteile.

Die so gewonnenen Stärketeilchen zeigen eine andere Form und Größe als ihr Ausgangsstoff (Abbildung 3).^[14]

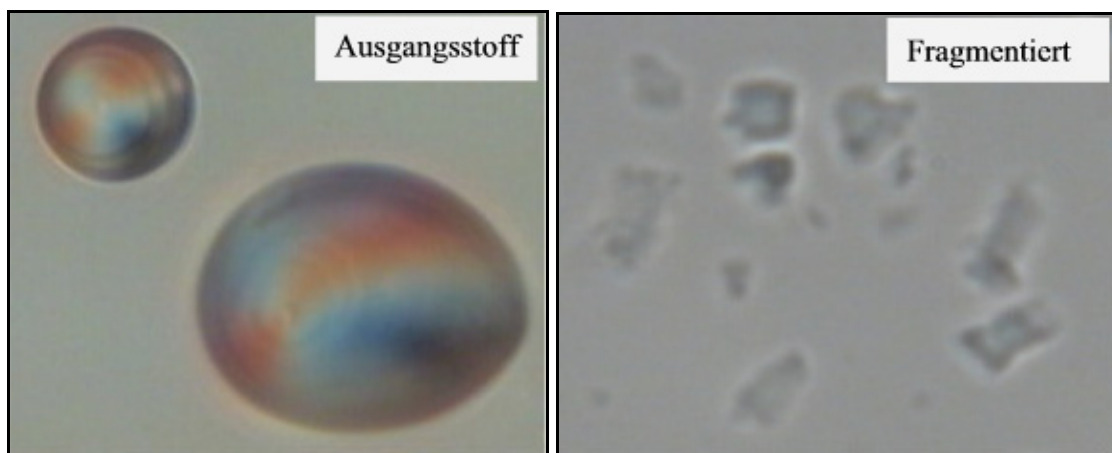


Abbildung 3: *Kartoffelstärkekörner unter Polarisationslicht im Vergleich zu der fragmentierten Form (Bildvergrößerung: 400x)*

Die Partikel der fragmentierten Stärke zeigen stark unregelmäßige, polyedrische Formen mit einer mittleren Partikelgröße in der Regel unter 10 μm , wogegen ihr Ausgangsstoff nahezu kugel- bzw. eiförmig ist und eine mittlere Partikelgröße von ca. 50 μm hat.^[14, 15] Sie zeigen typische Kern/Mantel-Strukturdomänen, die als „hairy ball“ bezeichnet werden, mit stark unterschiedlichen Eigenschaften. Der Kern („ball“) ist eine stark vernetzte Domäne und dadurch unlöslich, aber quellbar. Weniger stark vernetzt ist der Mantel, der aus losen, amorphen Polysaccharidsträngen besteht und deshalb „hairy“ genannt wird.^[16] Diese nach Quellung in Wasser weiche, aktive Schicht aus hydratisierter Stärke zeigt eine hohe Affinität gegenüber Füllstoffen, Fein- und Faserstoffen. Sie ist in der Lage, Füllstoffe an Fasern zu binden und gleichzeitig die Festigkeitseigenschaften der Papiere zu erhöhen.^[17, 18]

Aufgrund der chemischen Vernetzung verkleistert fragmentierte Stärke praktisch nicht. Dadurch besitzt sie eine tendenziell niedrigere Viskosität, aber auch trotzdem ein hohes Bindevermögen.^[16] Bei klassischer Stärke hingegen verliert man an Bindekraft, wenn man die Viskosität durch polymeren Abbau verringert.

Durch diese spezifischen Eigenschaften zeichnet sich die fragmentierte Stärke aus und könnte damit ein hohes Potenzial für das Papierstreichen als ein Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen aufweisen.

1.3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Besonderheiten von fragmentierten Stärken als solche und ihr Anwendungspotenzial als Bindemittel-Komponente in Streichfarben aufzuklären. Aus den Untersuchungsergebnissen sollten auch Schlussfolgerungen auf die spezifischen Wirkungsmechanismen derartiger mikropartikulärer, hydrophiler Produkte gezogen werden. Diese sind neuartig und noch weitgehend unerforscht. Sie sind weder mit Pigmentteilchen, noch mit Latices oder mit molekular dispersen Lösungen zu vergleichen.

Verschiedene fragmentierte Stärken, die sich im Vernetzungsgrad, in der Rohstoffquelle, in chemischer Derivatisierung und in der Ladung unterscheiden, sollten im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf fragmentierten Kartoffelstärken.

Der eingesetzte Latexbinder hat meistens eine Partikelgröße von nur wenigen μm und die Pigmentteilchen sind kleiner als $10\ \mu\text{m}$. Um einordnen zu können, wo die Partikelgröße der fragmentierten Stärke zwischen diesen Komponenten liegt, wurde diese mit einem Lichtstreuungsmessgerät gemessen. Die fragmentierten Stärken sollten dabei im Unterschied zur herkömmlichen Vorgangsweise direkt und ohne Vorkochen eingesetzt werden. Deshalb sollte festgestellt werden, wie sich die Partikelgrößenverteilung der Stärke ohne spezielle mechanische oder chemische Dispergierung mit der Quellzeit verändert. Zusätzlich wurde der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Dabei sollte auch das Quellvermögen über die Bestimmung des End-Sedimentvolumens ermittelt werden. Der Effekt von gelösten Salzen auf die Quellung sollte ebenfalls untersucht werden.

Zur Beurteilung der technologischen Eignung der Produkte waren verschiedene abgeleitete Eigenschaften zu bestimmen, die auch eine Aussage über die zugrunde liegenden Wirkungsmechanismen gestatten.

Dazu wurde das Verkleisterungsverhalten und die Retrogradationstendenz der fragmentierten Stärke, auch bei höheren Konzentrationen, ermittelt.

Anschließend wurde der Einfluss von fragmentierter Stärke auf die Streichfarben-Viskosität untersucht, wobei die Stärke den Latexbinder teilweise oder gänzlich ersetzte.

Über die Bestimmung des Sedimentvolumens der zentrifugierten Streichfarben sollte die Wirkung der fragmentierten Stärke auf die Packungsstruktur der Streichfarbe und die Wechselwirkung der Streichfarbenkomponente untereinander beurteilt werden.

Das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe, das für einen störungsfreien Streichprozess einen wichtigen Faktor ist, wurde ebenfalls bestimmt. Wie gut die fragmentierte Stärke das Wasser in Streichfarben unter Druckausübung zurückhalten kann und welche Stärke-Eigenschaften dieses Verhalten beeinflussen können, wurden im Hinblick auf die technische Verarbeitung zusätzlich evaluiert.

Schließlich war der Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Stricheigenschaften zu charakterisieren, indem die Papier-Dicke, Porosität, Rauigkeit, Bedruckbarkeit und optische Eigenschaften bestimmt wurden. Dazu wurde noch der Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Alterungsbeständigkeit als wichtige anwendungstechnische Eigenschaft der Endprodukte untersucht.

2 Theoretischer Teil

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Grundlagen dieser Arbeit beschrieben.

2.1 Stärke

Stärke besteht aus zwei Polysacchariden (Amylose und Amylopektin), deren Grundeinheiten (die Anhydro-Glucose) unterschiedlich verknüpft sind. Die Glucoseeinheiten sind bei Amylose durch α -1,4-glucosidische Bindungen zu einer linearen Kette mit einem Polymerisationsgrad von ca. 1000 bis 5000 verknüpft. Die molekulare Struktur von Amylose ist in Abbildung 4 dargestellt.

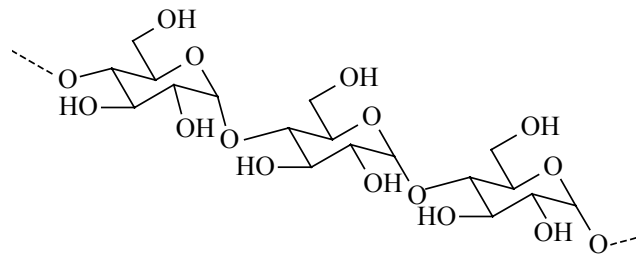


Abbildung 4: Molekülstruktur eines Ausschnittes der Amylosekette

Das Amylopektin ist über α -1,6-glucosidische Verknüpfungen verzweigt und hat einen Polymerisationsgrad von 6000 bis ca. 10^6 . Der Strukturaufbau von Amylopektin ist in Abbildung 5 mit dem Beispiel einer Verzweigung durch α -1,6-glucosidische Verknüpfung dargestellt.^[19, 20, 21]

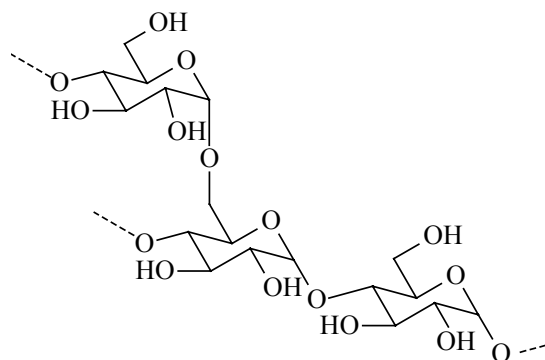


Abbildung 5: Kettenverzweigung im Amylopektinmolekül

Das Mengen-Verhältnis zwischen Amylose und Amylopektin liegt häufig bei ca. 30 zu 70 %, schwankt aber in Abhängigkeit von der pflanzlichen Herkunft stark.

Die übermolekulare Struktur der Stärkemoleküle bestimmt den Aufbau der Stärkekörner, die je nach Stärkeherkunft unterschiedliche Form und Größe haben. Der Durchmesser der Stärkekörner liegt zwischen 2 und 175 μm . Ein natives Stärkekorn besteht aus kristallinen und amorphen Bereichen. Es zeigt aufgrund seiner Kristallinität im polarisierten Licht Doppelbrechung. Der kristalline Teil eines nativen Stärkekorns verursacht bei kleinen Beugungswinkeln deutliche Röntgen-Reflexe, wogegen der amorphe Teil eine unstrukturierte breite Bande im Röntgendiffraktogramm zeigt.^[22, 23] Die kristallinen Eigenschaften verschwinden, wenn die Stärke verkleistert oder mechanisch stark abgebaut wird.

2.1.1 Quellung

Ein natives Stärke-Korn quillt in Wasser bei Raumtemperatur gering, weil die kristallinen Bereiche dieses zusammenhalten und seine Verformbarkeit begrenzen.^[24, 25] Dagegen quillt der unlösliche Anteil der fragmentierten Stärke stark unter Bildung von Hydrogelen. Dies beruht herstellungsbedingt auf der Vernetzung und dem Fehlen der kristallinen Phase durch mechanische Zerkleinerung^[26, 27, 28, 29]. Unter dem Polarisationslicht ist bei der fragmentierten Stärke deshalb kein Polarisationskreuz mehr zu erkennen (Abbildung 3).

Die in diesem Abschnitt beschriebene Theorie über die Quellung stützt sich zum größten Teil auf die Literaturarbeiten von Elias und Ruttenscheid.^[30, 31]

Unter Quellung versteht man die Aufnahme von Quellungsmittel durch ein vernetztes Polymer unter Bildung eines Gels. Durch Vernetzung wird das völlige Auflösen des Polymers in einem Überschuss des Quellungsmittels verhindert. Zwischen den Vernetzungsstellen (den Netzbögen) werden die Polymerketten bei der Quellung gedehnt und entfernen sich dabei in alle Raum-Richtungen voneinander.

In einem solchen System befinden sich zwei Phasen, die als Quellungsmittel- bzw. Gelphase bezeichnet werden. In der Quellungsmittelphase liegt nur das flüssige Quellungsmittel, das even-

tuell noch lösliche, unvernetzte Bestandteile enthält, vor. Die Gelphase besteht aus dem flüssigen Quellmittel und dem vernetzten Polymer.

Im Gleichgewichtszustand ist das chemische Potential des Quellmittels im Gel (μ_1) gleich dem chemischen Potential des reinen Quellmittels (μ_{01}) (Gleichung 1). Die Differenz der beiden chemischen Potentiale ($\Delta\mu_1$) und dadurch die Änderung der Gibbsschen Freien Enthalpie (ΔG) gleich Null.

Gleichung 1: $\mu_1 = \mu_{01} \quad \text{bzw.} \quad \Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_{01} = 0$

Das Polymer quillt dann freiwillig, wenn μ_1 kleiner ist als μ_{01} und dadurch $\Delta\mu_1$ bzw. ΔG kleiner als Null ist.

Die Änderung der chemischen Potentiale ($\Delta\mu_1$) setzt sich additiv aus verschiedenen Beiträgen zusammen: einem Mischungsterm, einem Netzwerk- oder auch Elastizitätsterm genannten, und dazu bei den geladenen Polymeren einem ionischen Term.

Gleichung 2: $\Delta\mu_1 = (\Delta\mu_1)_{\text{Mischung}} + (\Delta\mu_1)_{\text{Netzwerk}} + (\Delta\mu_1)_{\text{Ionen}}$

Der Mischungsterm des chemischen Potentials des Quellmittels $(\Delta\mu_1)_{\text{Mischung}}$ beschreibt die Änderung der Gibbsschen Freien Enthalpie, die durch Mischen des Polymers mit dem Quellmittel hervorgerufen wird. In sehr vereinfachter Form kann man dies mit Hilfe der Flory-Huggins-Gleichung beschreiben:

Gleichung 3: $(\Delta\mu_1)_{\text{Mischung}} = RT [\chi\phi_2^2 + \ln(1 - \phi_2) + \phi_2]$

mit R : allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : Temperatur

ϕ_2 : Volumenanteil des Polymers im Gel als Konzentrationsmaß

χ : Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, der die Güte des Quellmittels für ein gegebenes Polymer beschreibt. Je kleiner dessen Wert ist, desto besser ist die Qualität des Quellmittels und desto höher ist das Quellvermögen des Gels.

Der Netzwerkterm des chemischen Potentials des Quellmittels $(\Delta\mu_1)_{\text{Netzwerk}}$ gibt implizit die maximale Ausdehnung an, die das Netzwerk bei der Quellung aufgrund der Elastizität

der Polymerketten zwischen den Vernetzungsketten aufnehmen kann und durch Gleichung 4 beschrieben wird.

$$\text{Gleichung 4:} \quad (\Delta\mu_1)_{\text{Netzwerk}} = RT \cdot V_{01} \cdot \frac{n_e}{V_{P,\text{trocken}}} \cdot \phi_2^{1/3}$$

mit R: allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T: Temperatur

ϕ_2 : Volumenanteil des Polymers im Gel als Konzentrationsmaß

V_{01} : molares Volumen des reinen Quellmittels

n_e : Anzahl der elastisch effektiven Netzbögen in mol

$V_{P,\text{trocken}}$: Volumen des Polymers im trockenen Zustand

Das Verhältnis der Anzahl der elastisch effektiven Netzbögen (n_e) zum Volumen des trockenen Polymers entspricht dem Vernetzungsgrad des Polymers. Das heisst, dass mit zunehmendem Vernetzungsgrad das Quellvermögen des Polymers abnimmt.

Die stark vernetzten Polymeren quellen nur schwach, weil die Netzbögen zwischen zwei Vernetzungsstellen bei solchen Polymeren kürzer sind.^[32] Ihr Quellverhalten wird auch nur mehr überwiegend vom Beitrag des Netzwerkterms bestimmt und dadurch von der Güte des Quellmittels weniger stark beeinflusst.

Der ionische Term des chemischen Potentials des Quellmittels $(\Delta\mu_1)_{\text{Ionen}}$ kommt nur bei den geladenen vernetzten Polymeren zum Tragen. In diesem Term werden alle Beiträge, die durch Anwesenheit von Ionen sowohl innerhalb als auch außerhalb des Gels auftreten, berücksichtigt.

$$\text{Gleichung 5:} \quad (\Delta\mu_1)_{\text{Ionen}} = -RT \cdot V_{01} \cdot \sum_j (c_{j,\text{Gelphase}} - c_{j,\text{QMphase}})$$

mit R: allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T: Temperatur

V_{01} : molares Volumen des reinen Quellmittels

$c_{j,\text{Gelphase}}$: Stoffmengenkonzentration aller mobilen Ionen in der Gelphase

$c_{j,\text{QMphase}}$: Stoffmengenkonzentration aller mobilen Ionen in der Quellmittelfase

Die geladenen Polymeren haben ein höheres Quellvermögen als die ungeladenen Polymeren. Dies beruht auf der elektrostatischen Abstoßung zwischen den gleichnamigen geladenen Gruppen innerhalb der Polymerketten, die zur Kettendehnung und damit zu einem Aufweiten des Gels führt.

Die Erhöhung des Salzgehaltes in der Quellmittelpase führt zur Schrumpfung des Gels. Bei den ungeladenen Polymeren ist die Schrumpfung auf das Kontrahieren der Netzbögen zurückzuführen, wobei diese bei den schwach vernetzten Polymeren besonders ausgeprägt auftritt. Bei den geladenen Polymeren ist die Abnahme des Quellgrads durch das Eindringen der zugegebenen Gegenionen aus der Quellmittelpase in die Gelphase verantwortlich. Diese schirmt dadurch die elektrostatische Abstoßung der ionischen Gruppen in Polymerketten ab.

2.1.2 Verkleisterung und Retrogradation

Verkleisterung nennt man den während der Kochung der Stärke im Wasser stattfindenden Prozess, der zu einer starken Quellung und letztendlich zum Auflösen der Stärkekörner mit einem plötzlichen Anstieg der Suspensions-Viskosität führt. Durch diesen Prozess werden die kristallinen Bereiche des Stärkekorns aufgelöst. Dabei entsteht ein hochviskoser Stärke-Kleister.

Da die Verkleisterung durch eine Änderung der Suspensions-Viskosität gekennzeichnet ist, kann sie durch Messung eines Viskositätsverlaufs in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Man erhält ein Rheogramm, das anhand des Beispiels einer nativen Kartoffelstärke in Abbildung 6 schematisch dargestellt wird. Mit dieser Methode kann auch die Retrogradationstendenz untersucht werden.

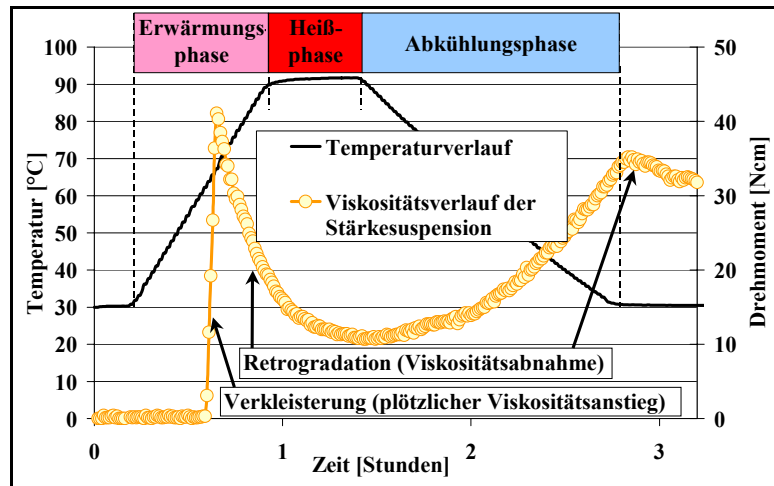


Abbildung 6: Bestimmung des Verkleisterungsverhaltens und der Retrogradationstendenz von Stärke

Die Stärkekörner liegen in der wässrigen Suspension unterhalb der Verkleisterungstemperatur noch in weitgehend nativer Form vor. Erst oberhalb dieser Temperatur beginnen sie stark zu quellen. Es bildet sich zunächst ein hochgequollenes Hydrogel, das sich zunehmend in einzelne Makromoleküle auflöst. Infolgedessen steigt die Viskosität der Stärkesuspension aufgrund des steigenden hydrodynamischen Volumens durch die gelösten Makromoleküle sehr schnell bis zu einem Maximum an.

Die Abbildung 7 stellt den oben beschriebenen Vorgang schematisch dar.

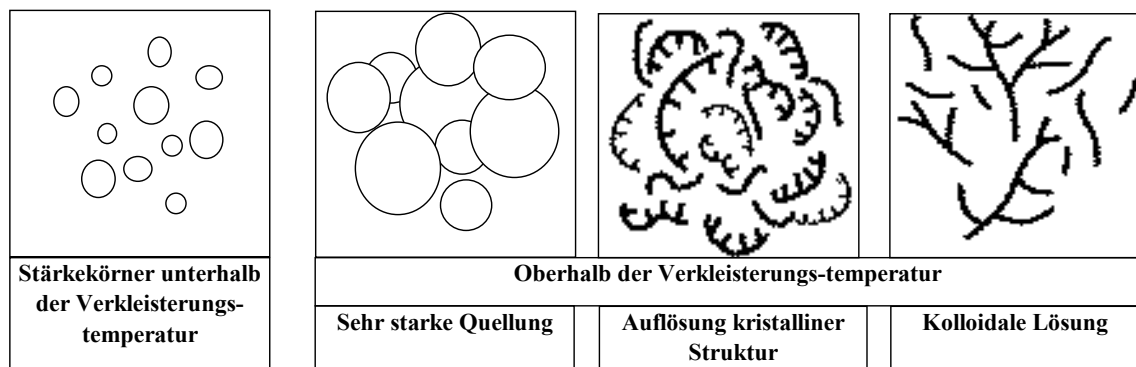


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Verkleisterungsvorgangs

Bei anschließender Konstanthaltung der hohen Temperatur, der so genannten Heißphase, verringert sich dann die Viskosität bis zu einem Minimum, was zum Teil durch Retrogradation hervorgerufen wird.

Bei anschließendem Abkühlen nimmt die Viskosität der Stärkesuspension wieder bis zu einem weiteren Viskositätsmaximum zu. Dabei wird ein dreidimensionales Netzwerk von weitgehend isolierten Stärkemolekülen ausgebildet, wobei aber der Viskositätsanstieg vor allem durch die sinkende Temperatur bewirkt wird.

Das nach der Abkühlungsphase erreichte Viskositätsmaximum ist aber niedriger als zuvor, da zusätzlich eine andersartige Viskositätsabnahme stattfindet, die auf Retrogradation der Amylosemoleküle zurückzuführen ist. Die Viskositätsabnahme setzt sich auch bei konstanter niedriger Temperatur fort.

Retrogradation (bedeutet Rückläufigkeit oder „set back“) ist ein Kristallisationsvorgang direkt benachbarter Stärkemoleküle, in erster Linie der Amyloseanteile. Sie kommt dadurch zustande, dass die Stärke-Gellösung unter Ausbildung teilkristalliner Domänen physikalisch vernetzt und dichte Gelpartikel bildet. Die in frisch bereiteter Lösung teilweise knäuelartige, teilweise helicale Struktur der Amylose beginnt während der Retrogradation sich zu linearen Ketten zu strecken. Die direkt benachbarten linearen Ketten assoziieren und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen unter gleichzeitigem Freiwerden von Hydratationswasser aus.^[24, 33, 34] Die so entstandenen Mikrokristallite besitzen eine wesentlich höhere hydrodynamische Dichte als die gelösten Moleküle und bewirken daher eine niedrige Lösungsviskosität.

2.1.3 Modifizierung

Die Stärken werden meist physikalisch und/oder chemisch modifiziert, damit bestimmte Eigenschaften erlangt werden können. Die verschiedenen Modifizierungsmethoden sind in Abbildung 8 schematisch zusammengestellt.^[21, 35, 36]

Es wird hier aber nur auf Modifizierungsverfahren näher eingegangen, die bei der Herstellung von den untersuchten fragmentierten Stärken angewandt werden: Extrudieren, Vernetzung, nicht ionische Stärkeether-Modifizierung und Kationisierung.

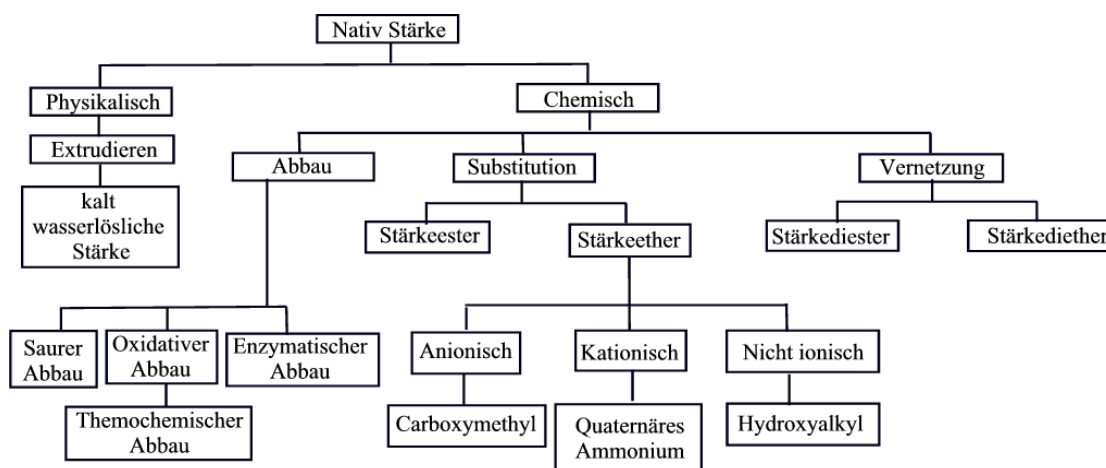


Abbildung 8: Übliche chemische und physikalische Stärke-Modifizierungsmethoden

Fragmentierte Stärke (abgekürzt: FRAS) ist ein granuläres Stärkeprodukt, welches durch Kombination einer chemischen Vernetzung und einer mechanischen Zerkleinerung von Stärkekörnern unter Verwendung eines Extruders gewonnen werden kann. Als Ausgangsstoff dient eine native oder auch schon modifizierte Stärke. Letztere kann zum Beispiel ein nichtionischer Hydroxypropyl-Stärkeether sein, der durch Reaktion einer Nativ-Stärke mit Propylenoxid in alkalischem Milieu nach folgendem Reaktionsschema gewonnen wird (Abbildung 9).^[37]

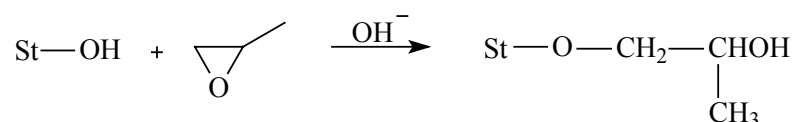


Abbildung 9: Schema der Hauptreaktion zur Herstellung eines Hydroxypropyl-Stärkeethers

Der Ausgangsstoff wird im Extruder vor der mechanischen Zerkleinerung vernetzt, um einem durch mechanische Behandlung hervorgerufenen Stärkeabbau entgegenzuwirken. Als Vernetzungsmittel wird meistens Epichlorhydrin verwendet. Die Reaktion läuft nach folgendem Mechanismus ab.^[38]

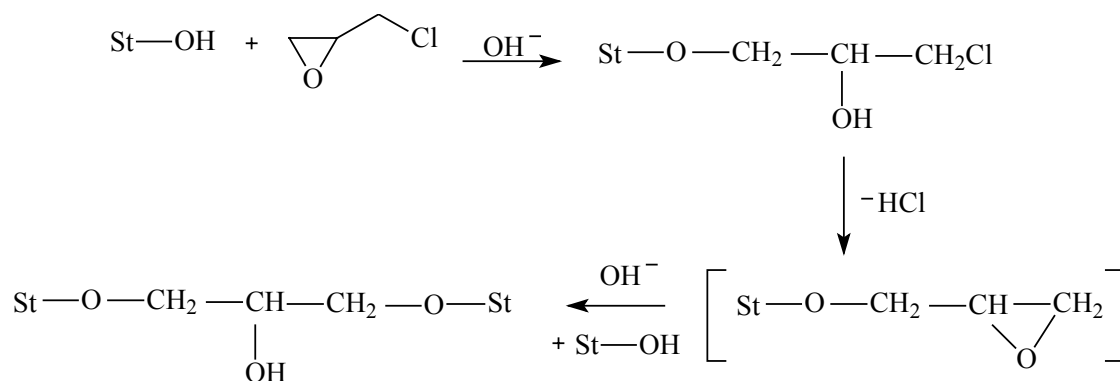


Abbildung 10: Vernetzung von Stärkemolekülen mit Epichlorhydrin als Vernetzungsmittel

Die Kationisierung von Stärke wird großtechnisch durch Umsetzung von Stärke mit Epoxypropyl-Derivaten, die eine kationisch geladene quaternäre Ammoniumgruppe besitzen, wie zum Beispiel das 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid, durchgeführt. Als Kationisierungsreagenzien werden auch Ammonium-Derivate eingesetzt, die einen 3-Chlor-2-hydroxypropyl-Rest haben. Dazu zählt das 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid.^[39, 40]

In Abbildung 11 sind die Strukturen der beiden Kationisierungsreagenzien dargestellt.

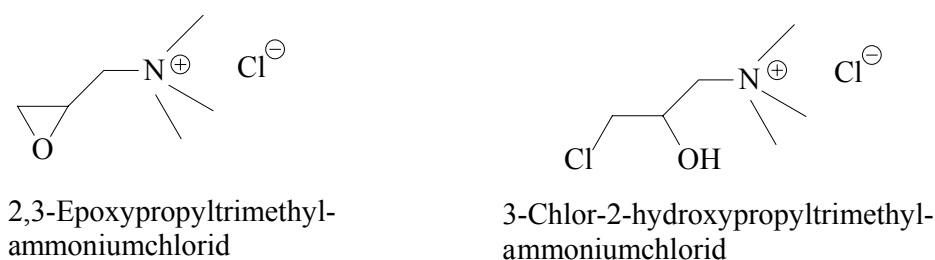


Abbildung 11: Strukturformeln der Kationisierungsreagenzien

Die Umsetzungsreaktion ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

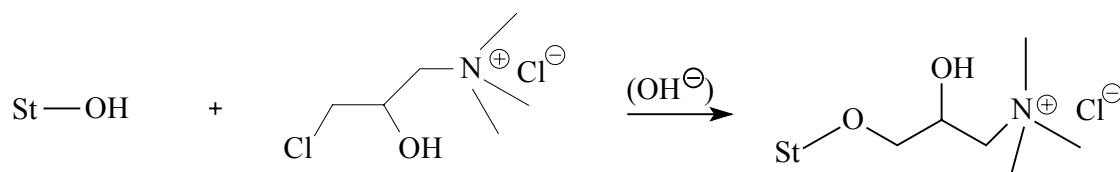


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Kationisierung von Stärke

Als basische Katalysatoren für die Kationisierung werden meistens Alkali- oder Erdalkalihydroxide verwendet.

2.2 Papier-Streichen

Unter dem Streichen von Papier versteht man das Auftragen eines wässrigen Gemisches aus Pigmenten und Bindemitteln, der so genannten Streichfarbe. Ziel des Streichens ist es, die poröse und ungleichmäßige Faseroberfläche des Papiers mit einer Pigmentschicht („Strichschicht“) zu egalisieren. Dadurch wird eine feinporigere, gleichmäßigere Oberfläche erhalten (Abbildung 13), die für hochwertige Druckerzeugnisse erforderlich ist.^[41, 42]

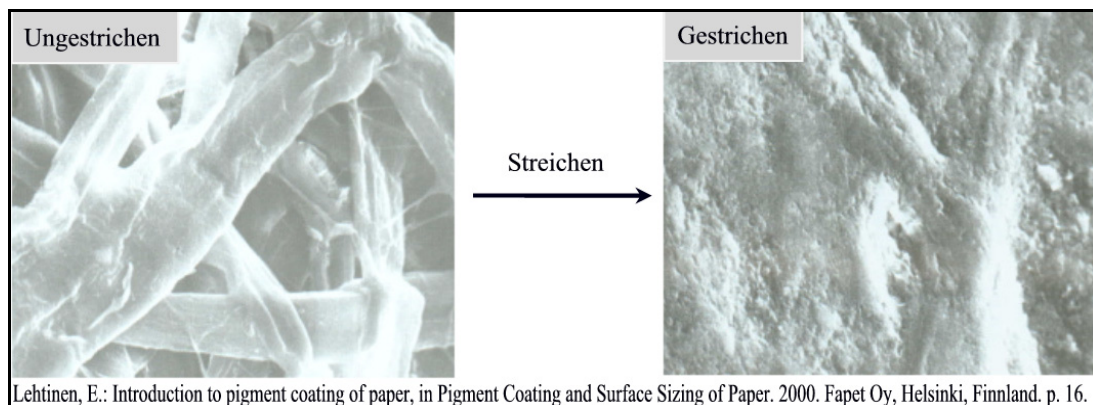


Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines ungestrichenen bzw. gestrichenen Papiers

Der Streichprozess besteht im Prinzip aus drei wichtigen Schritten: die Streichfarbe wird zunächst in dosierter Menge auf das Streichrohpaper aufgetragen („Auftragen“), die im nächsten Schritt vergleichmäßigt wird („Egalisierung“). Anschließend wird das gestrichene Papier getrocknet („Trocknung“).^[43] Die Strichtrocknung ist mit einem hohen Energiebedarf verbunden, deshalb sollten Streichfarben so wenig Wasser wie möglich enthalten, mit anderen Worten sollte der Feststoffgehalt der Streichfarbe also möglichst hoch sein.

Die beschriebenen Grundprozesse des Papier-Streichens werden anhand des Beispiels einer Rakelstreichmaschine in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

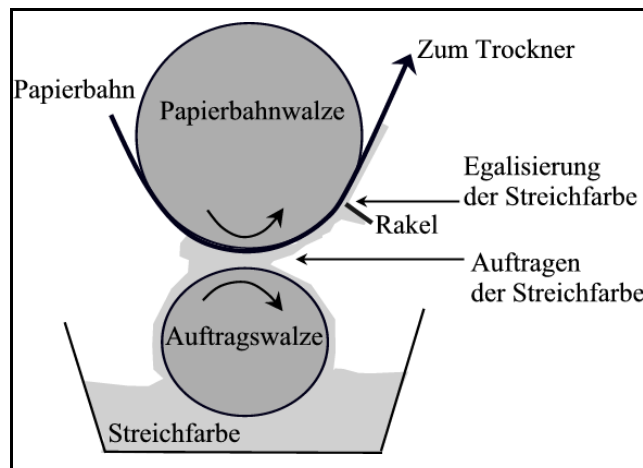


Abbildung 14: Schematische Darstellung der gesamten Prozessschritte der Papierveredlung durch Streichen

Die Güte der gestrichenen Papiere wird zum Teil von den Streichfarbeneigenschaften bestimmt, die wiederum von den Eigenschaften der eingesetzten Streichfarbekomponenten und ihrer Zusammensetzung abhängen.^[44]

2.2.1 Aufbau von Streichfarben

Zu einer Streichfarbe gehören Pigmente, Wasser, Bindemittel und andere Additive wie unter anderem Cobinder und optischer Aufheller. Wasser ist wesentlicher Bestandteil der Streichfarbe, das die gleichmäßige Vermischung des Streichpigments mit anderen Komponenten sowie den Transport und das Aufbringen des Streichpigments auf das Streichrohpapier ermöglicht.^[45]

Das Pigment ist quantitativ der Hauptbestandteil einer Streichfarbe und durch die Auswahl des Pigments können wesentliche Eigenschaften des gestrichenen Papiers bestimmt werden. Es ist für die Verbesserung der Optik von Endprodukten (Weiße und Opazität) verantwortlich. An Streichpigmente werden Anforderungen bezüglich hoher Weiße und hoher Brechungsindices gestellt, auch ist eine geringe Teilchengröße (wenige μm) gefordert.^[46, 47] Andere Faktoren wie geringes Abrasionsverhalten, geringe Löslichkeit und günstiges rheologisches Verhalten sollten auch nicht vernachlässigt werden.

Zu den verbreitetsten Streichpigmenten zählen Kaolin, Calciumcarbonat, Titandioxid und Talk. Bei Calciumcarbonat unterscheidet man zwischen natürlichem gemahlenen (ground calcium carbonate: GCC) und synthetischem gefällten Calciumcarbonat (precipitated

calcium carbonate: PCC). PCC wird aber nur in weit geringerem Umfang als Streichpigment eingesetzt.

Natürliches gemahlenes Calciumcarbonat (GCC) wurde in den letzten Jahrzehnten aufgrund seines niedrigen Preises, seiner weltweiten Verfügbarkeit, seiner hohen Weiße und der günstigen Rheologie vermehrt eingesetzt.^[48] An GCC unterscheidet man entsprechend seiner Herkunft Kreide, Kalkstein und Marmor. GCC-Partikel sind als isotrope Polyeder nahezu kugelförmig und zeigen deshalb günstigere rheologische Eigenschaften als das plättchenförmige Kaolin. Man kann dadurch eine Streichfarbe mit einem höheren Feststoffgehalt bei hoher Streichmaschinengeschwindigkeit störungsfrei auftragen. Der pH-Wert der Streichfarbe soll bei der Anwendung von Calciumcarbonat neutral oder basisch sein, damit sich dieses in saurem Milieu nicht zersetzt.

In dieser Arbeit wurde handelsübliches GCC (Hydrocarb 60 der Firma Omya) als Streichpigment benutzt. Es handelt sich um gemahlenen Marmor mit mittelfeiner Körnung und ist dadurch gekennzeichnet, dass es zu 60 Gew.-% aus Teilchen mit einer Partikelgröße kleiner als 2 μm besteht.

Der Streichbinder hat die Hauptaufgabe, die Pigmentteilchen im Strich untereinander zu verkleben und diese im und am Streichrohpaper zu verankern.^[49] Außerdem füllt er die Hohlräume zwischen den Pigmentteilchen teilweise auf und kann das Wasserrückhaltevermögen und die Viskosität der Streichfarbe beeinflussen.^[50]

Die drei Hauptgruppen der für das Streichen von Papier eingesetzten Bindemittel sind natürliche, modifizierte natürliche und vollsynthetische Bindemittel. Die natürlichen Bindemittel sind Biopolymere wie Proteine (z. B. Kasein) und Polysaccharide (überwiegend Stärke), während die vollsynthetischen Polymere auf Basis von Polystyrol, Polybutadien oder Polyacrylaten hergestellt werden. Nachteilig für ihren Einsatz in der Papierstreicherei ist aber deren Neigung zur Schaumbildung, weil sie infolge ihrer Herstellung als Suspensionspolymerisate Tenside enthalten.^[51]

Cobinder wie Carboxymethylcellulose (CMC) oder auch Stärke wird neben dem Hauptbinder eingesetzt, um die Rheologie der Streichfarbe zu regulieren, das Wasserrückhaltevermögen zu erhöhen^[52] sowie das Bindevermögen zu unterstützen. Mengenmäßig ist sein Anteil in der Streichfarbe geringer als derjenige des Hauptbinders. Die Wirkungsweise des Cobinders als Regler für das Wasserrückhaltevermögen (WRV) kommt durch

die osmotische Wirkung des hydrophilen Polymeren, die dem Kapillarsog des Streichrohpapiers entgegenwirkt, und durch die Viskositätssteigerung der wässrigen Phase der Streichfarbe und damit die Erniedrigung der Streichfarben-Mobilität zustande.

Am häufigsten wird Carboxymethylcellulose (CMC) als Cobinder eingesetzt. Dieses ist ein Derivat der Cellulose, das durch Umsetzung von Cellulose mit Natronlauge und Monochloressigsäure hergestellt wird. Die chemische Struktur der CMC ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt.

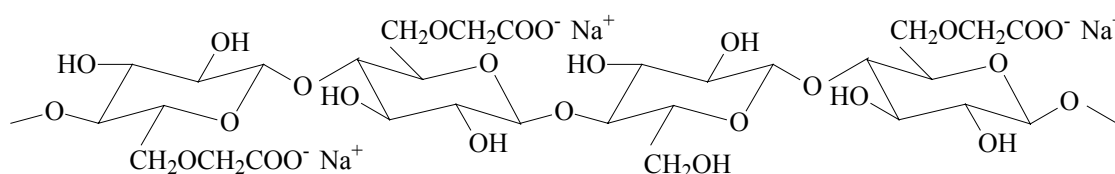


Abbildung 15: Chemische Struktur einer CMC mit einem Substitutionsgrad $DS=0,75$

CMC wirkt wie ein Gleitmittel für die Streichfarbe beim Durchlaufen des Spalts zwischen der Papierbahnwalze und der Rakel bei einer Rakelstreichmaschine (Abbildung 22).^[53] Dort herrscht eine sehr hohe Scherrate und CMC verleiht der Streichfarbe Strukturviskosität, so dass deren Viskosität bei starker Scherung absinkt.

Durch die hydrophilen Gruppen erhöht CMC zudem das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe, was zu einem stabileren Streichprozess führen kann (Kapitel 2.5.1.2).^[53]

2.2.2 Wechselwirkungen in Streichfarben

Wie oben bereits erläutert, bestimmt die Auswahl und die Zusammensetzung der Streichfarbekomponenten die Streichfarben-Eigenschaften und letztendlich die Qualität des Endprodukts. Die Eigenschaften der eingesetzten Komponenten und somit ihre Wechselwirkungen untereinander sind dafür verantwortlich.

Durch die Wechselwirkungen wird eine Struktur in der Streichfarbe („wet coating structure“) gebildet, die überwiegend aus Pigment-Agglomeraten besteht.^[54] Die stattfindenden Wechselwirkungen beruhen meistens auf den elektrostatischen Abstoßungskräften einerseits und Nebenvalenz-Anziehungskräften (überwiegend van der Waals-Kräfte) andererseits.^[55] Agglomeration findet statt, wenn die elektrostatischen Abstoßungskräfte abnehmen und die van der Waals-Anziehungskräfte überhand bekommen.

Die sich in der Streichfarbe ausbildende Struktur wirkt sich direkt auf die Strichstruktur („dry coating structure“) aus. Die Strichstruktur selber wird während dem Konsolidierungs-Prozess gebildet, der durch Wasser-Penetration ins Streichrohpapier und schliesslich durch Wasser-Verdampfung im Trockner stattfindet. Dieser Prozess wird von vielen Faktoren beeinflusst wie von den Eigenschaften des Streichrohapiers und der Streichfarbe sowie von der Entwässerungs- und Trocknungsgeschwindigkeit.^[56, 57] Letztendlich hängt die endgültig erhaltene Strichstruktur davon ab, wie sich die Partikel packen lassen, ob sie eine dichte oder lockere Packung bilden. Dabei spielen die Pigmentpartikel durch ihre Form, Größe und Größenverteilung die wichtigste Rolle.^[58, 59, 60, 61]

Cobinder können, trotz geringer Einsatzmenge, aufgrund ihrer hohen Affinität zu den Pigmenten die Strukturbildung des Strichs mitbestimmen, in dem sie die Entwässerungsrate der Streichfarbe kontrollieren.^[56, 57] Eigenschaften des Endprodukts, die von Cobindern am meistens beeinflusst werden, sind Porosität und Rauigkeit. Porosität ist eine Schlüsseleigenschaft der Strichstruktur, weil sie u.a. einen starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften und auf die Bedruckbarkeit des Endprodukts hat (Kapitel 2.5.2.2).

2.3 Viskosität von Streichfarben

Die Grundlagen der Viskosität sind teilweise in Kapitel 2.5.1.4 erläutert.

Die aus einer wässrigen Mischung aus Pigment, Binder und Cobinder bestehende Streichfarbe zeigt ein nicht-Newtonisches Fließverhalten. Das heißt, dass ihre Viskosität scherabhängig ist. Dabei spielen die Packungsdichte der Partikel und die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten eine wichtige Rolle.^[62, 63]

Charakterisiert wird das Fließverhalten durch eine Fließkurve, eine Auftragung der Viskosität η gegen die Scherrate $\dot{\gamma}$, die im Normalfall für die Streichfarben eine in Abbildung 16 schematisch dargestellte Form aufweist.

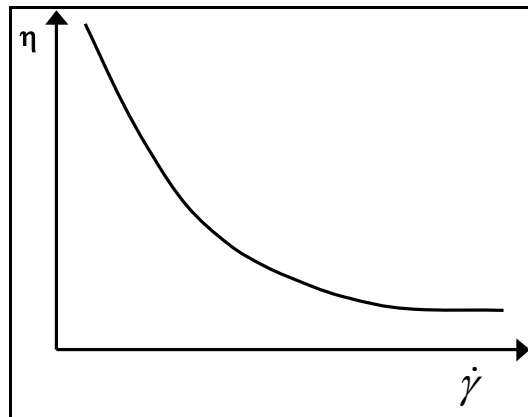


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Fließkurve von Streichfarben

Bei niedrigen Scherraten ist die Viskosität der Streichfarbe durch starke Wechselwirkungen zwischen den Komponenten untereinander und durch Bildung der Aggregate oder Netzwerke hoch. Mit steigenden Scherraten nimmt die Viskosität ab, die Streichfarbe ist strukturviskos (scherverdünnend). Dies kommt dadurch zustande, weil die gebildete Struktur in der Streichfarbe (Aggregate, Netzwerke) durch Scherung zerstört wird.

Bei hohen Scherraten hängt die Viskosität der Streichfarbe davon ab, wie gut sich die Partikel unter Scherung packen lassen bzw. wie scherstabil die in der Streichfarbe gebildete Struktur ist.

Die Viskosität der konzentrierten Suspensionen wird häufig mit der Mooney's Gleichung (Gleichung 6) beschrieben, die für die Streichfarben auch sehr gut passt.^[62]

Gleichung 6:
$$\eta_{rel} = \exp\left[\frac{k\phi}{1-\phi/\phi_m}\right]$$

mit η_{rel} : relative Viskosität

k : Form-Faktor (2,5 für Kugeln)

ϕ : Volumenbruch der Feststoffe

ϕ_m : Volumenbruch der Feststoffe bei maximaler Packungsdichte

Die relative Viskosität von Suspensionen hängt vom Volumenbruch der Feststoffe (ϕ) und der Volumenkonzentration bei maximaler Packungsdichte (ϕ_m) ab. Mit zunehmendem Volumenbruch der Feststoffe (ϕ) nimmt die relative Viskosität zu, weil einerseits mehr Energie benötigt wird, um die Suspension in Bewegung zu setzen, und andererseits

es weniger Raum für die Bewegung der Partikel gibt. Die Viskosität steigt schließlich exponentiell bis zur Immobilisierung, wenn der Volumenbruch der Feststoffe erreicht wird, bei dem die Packung maximal ist. Im Vergleich zu einer bei geringer Scherung durch Zufall gebildeten Packung ist bei intensiverer Scherung eine dichtere Packung der Feststoffe zu erhalten und dadurch ein höherer Wert der Volumenkonzentration der maximalen Packungsdichte (ϕ_m). Bei einer noch nicht maximalen Feststoffkonzentration erhält man dadurch eine geringere Viskosität der Suspension.

2.4 Papieralterung

Das Papier altert mit der Zeit. Dies ist ein längst bekanntes Problem, weil sich die Papieralterung in einer Verschlechterung der mechanischen und optischen Eigenschaften äußert. Das nach seiner Herstellung relativ zähe und flexible Papierprodukt verwandelt sich im Laufe der Zeit in ein sprödes und brüchiges Material. Zusätzlich verändert sich die Farbe, d.h. das Papier verliert seine Weiße.^[64]

Abhängig vom Nutzungszweck der graphischen Papiere sind die Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit dieser Papiere unterschiedlich. Generell sind alterungsbeständige Papiere erwünscht, so dass diese auch nach langer Lebensdauer noch als Informationsträger und Rechtsträger verfügbar und auch benutzbar sein sollen.^[65] Im Unterschied zu den modernen Informationsträgern auf Kunststoffbasis kann man bei einem guten Papier von einer Bestandsdauer der gespeicherten Information von tausend Jahren und mehr ausgehen.

Viele Faktoren beeinflussen die Papieralterung. Zu den äußeren Einflüssen sind die Umgebung des Papiers wie Schwankungen in Temperatur und Luftfeuchtigkeit, Einflüsse aus der Luft sowie die Lichtstrahlung zu zählen.^[65] Andere Faktoren wie Papierzusammensetzungen (Ligningehalt), Herstellungsverfahren (sauere oder neutrale Fahrweise) sowie die zugesetzten Additive bestimmen ebenso die Alterungsbeständigkeit des Papiers.^[66]

Eine Ursache für die Papier-Alterung ist der Abbau von Celluloseketten durch verschiedene Mechanismen wie zum Beispiel Hydrolyse und Oxidation.^[67, 68] In diesem Fall kann der oxidative Abbau durch die erhöhte Umgebungstemperatur und –feuchtigkeit ausgelöst werden. Die beiden Mechanismen unterstützen sich gegenseitig und beschleunigen sich.

nigen somit die Papier-Alterung. Neben der Verringerung des Polymerisationsgrads der Cellulose werden bei der Abbaureaktion durch die Hydrolyse intermediär reduzierende Semiactal-Gruppen gebildet, die in Gegenwart von Luftsauerstoff unter Bildung von Carbonyl- sowie Carboxylgruppen weiter oxidiert werden. Die Carboxylgruppen können als Protonendonator wiederum den hydrolytischen Abbau katalytisch beschleunigen.^[69, 70, 71, 72, 73, 74]

Das Herstellungsverfahren des Papiers spielt bei der Alterungsgeschwindigkeit insofern eine Rolle, ob das Papier unter saurer oder neutraler Fahrweise hergestellt wird. Die Hydrolyse der Celluloseketten wird durch saures Milieu im Papier beschleunigt. Dadurch ist das mit neutralem Verfahren hergestellte Papier wesentlich alterungsbeständiger als nach dem sauren Verfahren hergestellte.^[77, 75, 76] Das Reaktionschema des hydrolytischen Abbaus ist in Abbildung 17 wiedergegeben.^[77]

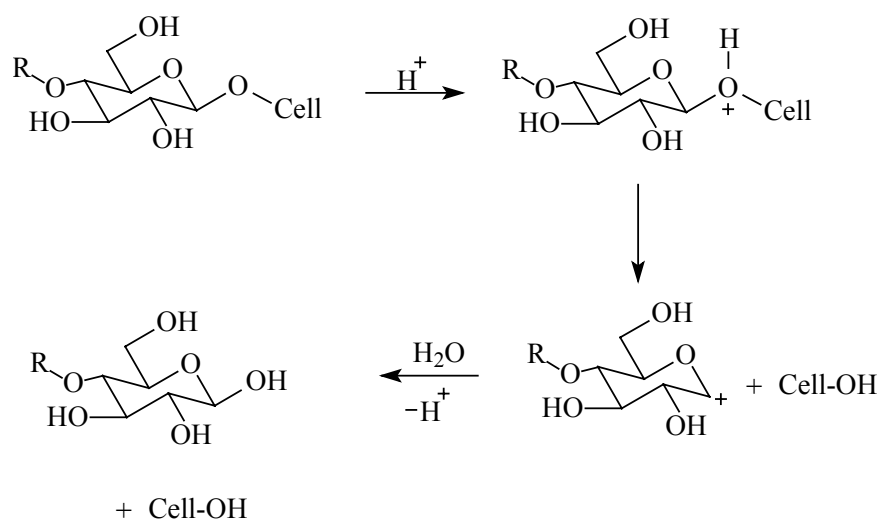


Abbildung 17: Abbau der Cellulose durch saure Hydrolyse

Der Abbau von Polymerketten kann an irgendeiner Ether-Bindung im Innern der Kette starten (so genannter statistischer Abbau). Diese Art von Abbau führt zur Spaltung der Polymerkette in mehrere relativ große Bruchstücke.

Analog wirken der mechanische, thermische, photochemische und oxidative Abbau. Der Abbau kann auch in anderer Weise ablaufen, der von der Reaktivität der endständigen Grundeinheit bestimmt wird. Er beginnt schrittweise vom reduzierenden Ende in Form einer Reißverschlussreaktion und jeweils unter Abspaltung einer Glucoseeinheit.^[78]

Neben dem Kettenabbau laufen auch Sekundärreaktionen im Restpolymeren (Cellulose und Celluloseabbauprodukte sowie Polyosen) ab, wie Vernetzung oder Bildung von Chromophoren. Letzteres führt zur Farbveränderung (Vergilbung sowie Verdunkelung) der Polymere und in diesem Fall zur Verringerung des Weißgrads des Papiers.^[78, 79]

Die Bildung von Chromophoren ist auf Kondensationsreaktionen der Carbonylverbindungen zurückzuführen.^[80] Die Chromophore sind Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die in Resonanz stehen und Licht des sichtbaren Bereiches absorbieren und dadurch die Farbe des Zellstoffs bedingen. Konjugierte Doppelbindungen gehören zu dieser Verbindungsklasse.^[81] Doppelbindungen können durch eine intra- oder intermolekulare Wasserabspaltung, sekundäre Kondensationsreaktionen und Umglycosidierung gebildet werden.^[82] Die π -Elektronen der konjugierten Doppelbindungen können leicht auf ein höheres Energieniveau angeregt werden. Sie absorbieren oft schon Licht im kurzwelligsten (blauen) Bereich und erscheinen dadurch gelb.^[83]

Das Aufbringen einer Strichschicht auf das Papier kann seine Alterungsbeständigkeit erhöhen. Zum einen ist dies auf die Alkalität der Streichfarbe zurückzuführen.^[66] Sie neutralisiert die im Papier vorhandene Säurefunktionen oder saure Umweltgase und dadurch können die Abbaureaktionen von Cellulose verringert werden. Zum anderen ist die Wirkung der Strichschicht auf die Erhöhung der Hydrophobie des gestrichenen Papiers durch den Latexbinder sowie durch eine gewisse Barrierewirkung gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zurückzuführen.

Die Streichfarben-Komponenten selbst können jedoch unter dem Einfluss der Atmosphäre auch altern und sogar die optischen Eigenschaften des gestrichenen Papiers über diejenigen des Streichrohpapiers hinaus verschlechtern. In dieser Hinsicht sind die Latex-Binder meistens die Hauptursache.^[84] Die Alterung des Latexbinders ist auch auf den Abbau von Polymerketten zurückzuführen. Hier wird nur der Einfluss von Sauerstoff, Wärme und Feuchte erläutert, da in dieser Arbeit die Alterung in feucht-warmem Klima unter Ausschluss der Lichtwirkung erfolgte.

In Gegenwart von Luftsauerstoff werden die Polymerketten oxidativ abgebaut, auch unter Lichtausschluss. Wärme und Feuchte, letztere durch die Bildung von Hydroperoxiden aus Wasser, beschleunigen die Oxidationsreaktion. Die Reaktionsfreudigkeit der Polymere mit Sauerstoff nimmt mit der Anwesenheit der Doppelbindungen in der Polymerkette zu.

Nach Doležel^[85] führt Sauerstoff zur Abspaltung von Wasserstoff, zur Bildung von Hydroperoxiden, wodurch Radikale an sekundären Kohlenstoffatomen und den Peroxidfunktionen entstehen. Kohlenstoffatome, die Doppelbindungen benachbart sind, sind bevorzugt betroffen. Dadurch können sich schließlich auch konjugierte Doppelbindungen bilden.

2.5 Grundlage der durchgeführten Messungen

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der durchgeführten Messungen an Streichfarben und gestrichenen Papiere dargestellt.

2.5.1 Messungen an Streichfarben

2.5.1.1 Feststoffgehalt

Der Feststoffgehalt der Streichfarben gibt den prozentualen Massenanteil der nichtflüchtigen Stoffe in einer Streichfarbe an. Er wird aus einem Quotienten zwischen der Masse der Probe nach der Trocknung und der Masse der Probe vor der Trocknung errechnet (Gleichung 7).^[86]

$$\text{Gleichung 7:} \quad \text{Feststoffgehalt} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \%$$

mit: m_1 als Masse vor der Trocknung [g]
 m_2 als Masse nach der Trocknung [g]

Erwünscht ist eine Streichfarbe mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt (wenig Wasser), so dass keine so hohe Energiemenge für die Trocknung erforderlich ist. Außerdem kann ein hoher Feststoffgehalt zu einer besseren Strichabdeckung und glatteren Strichoberfläche führen. Die Einstellung des Feststoffgehalts der Streichfarbe hängt stark vom herzustellenden Papierprodukt und verwendeten Auftragsaggregat ab, da die Streichfarben- und somit die Stricheigenschaften erheblich vom Feststoffgehalt beeinflusst werden.^[87]

2.5.1.2 Wasserrückhaltevermögen

Das Wasserrückhaltevermögen (WRV) einer Streichfarbe ist ein Maß für das während des Streichprozesses in der Streichfarbe zurückgehaltene Wasser. Sobald die Streichfarbe in Kontakt mit dem Streichrohpapier kommt, beginnt das Wasser und die darin löslichen Anteile der Streichfarbe in das poröse, hydrophile Fasergefüge des Streichrohpapiers einzudringen. Die Penetration wird verursacht durch die Kapillarwirkung und den mechanischen Druck des Auftragsaggregats.^[88] Der Kapillarsog des Rohpapiers hängt im wesentlichen von der Oberflächenspannung der wässrigen und der festen Phase und der Porenstruktur des Papiers ab. Dem wirkt ein osmotischer Druck entgegen, der durch die osmotische Wirkung von echt oder kolloidal in der wässrigen Phase gelösten Substanzen erzeugt wird.

Ein hohes Wasserrückhaltevermögen ist erwünscht, um den Feststoffgehalt und die rheologischen Eigenschaften der Streichfarbe während des Streichprozesses stabil und die Wirksamkeit von Binder und sonstigen Hilfsmitteln im Strich zu erhalten. Beim Wasserverlust steigt der Feststoffgehalt und somit die Viskosität der Farbe. Dies ist insbesondere unter der Rakel sehr kritisch, wo ein hoher Druck und intensive Scherung herrschen, und kann zum Papierabriss führen. Ein geringes Wasserrückhaltevermögen führt außerdem zu schlechteren Eigenschaften des Endprodukts, wie zum Beispiel zur Bildung von so genannten Rakelstreifen im Papier oder einem Bindekraftverlust zwischen den Streichpigmenten untereinander, so dass diese leichter aus der Strichschicht abgelöst werden können.^[89]

Letzelter und Eklund beschreiben, dass der Grad der Entwässerung einer Streichfarbe von der Wurzel aus Kontaktzeit, Druck, Struktur des Filterkuchens (Permeabilität) direkt und umgekehrt proportional von der Viskosität der wässrigen Phase abhängt.^[60]

Während der Streichfarbenentwässerung wird ein Filterkuchen an der Grenzfläche zwischen dem Rohpapier und der Farbe gebildet. Der entstandene Filterkuchen steht dem Eindringen des Wassers ins Rohpapier entgegen. Die Porosität des gebildeten Filters beeinflusst die Stärke des Widerstands. Je poröser der Filterkuchen ist, desto geringer ist der Widerstand und dadurch kann Wasser leichter ins Rohpapier eindringen.^[90]

Eine Methode zur Ermittlung des Wasserrückhaltevermögens von Streichfarben ist die statische Methode. Es handelt sich um eine gravimetrische Bestimmung des bei einer Druckfiltration penetrierenden Wassers. Die Streichfarbe wird dabei nicht geschert. Ein

Nachteil dieser Methode ist, dass sie der Realität des Streichprozesses nicht entspricht, da die zur Prüfung eingesetzte Streichfarbenmenge wesentlich höher ist als dem realen Streichprozess entspricht und die Messung ohne Scherung der Streichfarbe erfolgt.^[89]

In dieser Arbeit wurde trotzdem diese Methode angewandt, da die Messungen sehr gut reproduzierbar sind und als relativer Vergleich der hergestellten Streichfarben mit unterschiedlichen Streichfarbenkomponenten dienen können. Das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe wird hier anhand des Wasserverlusts dargestellt, dieser Wert steht zu jenem in umgekehrtem Verhältnis.

Die Quantifizierung der Streichfarben-Entwässerung erfolgte mit einem „gravimetrisch bestimmten Wasserretention (WR_G)“-Messgerät der Åbo Akademie. Die Streichfarbe, die auf eine Membran mit definierter Porengröße gelegt wird, wird mit einem konstanten Druck bei definierter Kontaktzeit zwischen der Streichfarbe und der Membran ausgesetzt. Der Druck, die Kontaktzeit und die Querschnittfläche werden dabei konstant gehalten. Das abgegebene Wasser wird von einem unter der Membran liegenden Löschblatt aufgefangen. Die Gewichts Differenz des Löschblatts vor und nach der Messung entspricht dem Wasserverlust der Streichfarbe.

2.5.1.3 Immobilisierung

Ein technologisch wichtiges Phänomen ist die Immobilisierung der Streichfarbe. Dabei geht es um die Bildung einer unbeweglichen (immobilen) Feststoff-Schicht, den genannten Filterkuchen, an der Grenzfläche zwischen dem Streichroh papier und der Streichfarbe während des Auftragens der Streichfarbe. Dieser Filterkuchen vermindert, wie oben schon erwähnt wurde, das weitere Eindringen der wässrigen Phase in das Trägermedium. Dieses Phänomen ist in Abbildung 18 anhand eines Beispiels an einer Rakelstreichmaschine dargestellt.

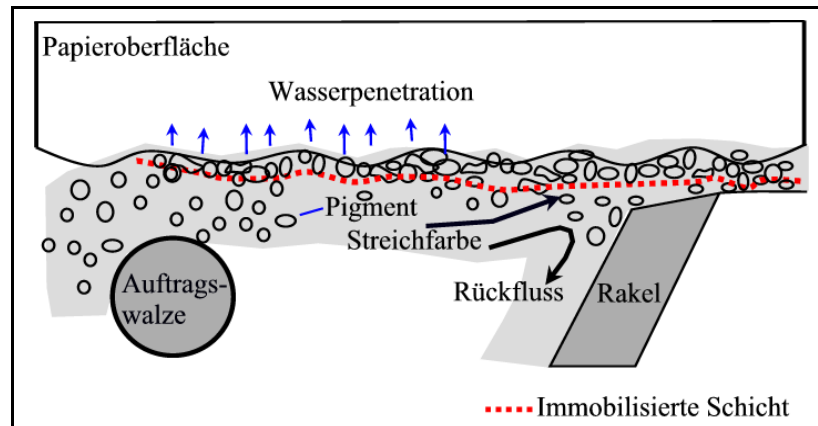


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Streichfarben-Immobilisierung während der Auftragung mit einer Rakelstreichmaschine

Die Immobilisierungsgeschwindigkeit einer Streichfarbe wird von der Porosität des verwendeten Streichrohapiers, den eingesetzten Streichfarbenkomponenten, der Wechselwirkung zwischen diesen Komponenten untereinander, dem Feststoffgehalt und der Viskosität der wässrigen Phase sowie vom Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe bestimmt. Es hängt ebenso von dem angewandten Auftragsaggregat und den beim Streichprozess wirkenden Parametern ab.

Eine schnelle Immobilisierung ist wegen der Verringerung der Wasserpenetration durch den schnell gebildeten Filterkuchen vorteilhaft.^[91, 92]

In dieser Arbeit wurde die Immobilisierungszeit unter Verwendung eines Rheometers, der mit einer Immobilisierungszelle ausgerüstet ist, gemessen.^[93] Die Messzelle ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

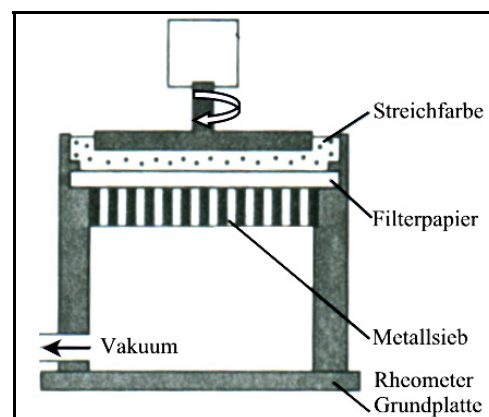


Abbildung 19: Zelle zur Ermittlung der Immobilisierungszeit einer Streichfarbe

Die Streichfarbe wird während der Messung geschert. Das durch das Filterpapier penetrierende Wasser wird abgesaugt. Dadurch erhöhen sich der Feststoffgehalt und die Viskosität der Streichfarbe während der Messung. Sobald die Streichfarbe immobilisiert ist, steigt die gemessene Viskosität schlagartig an. Die bis zu diesem Viskositätsanstieg vergangene Zeit entspricht der Immobilisierungszeit der Streichfarbe.

2.5.1.4 Fließverhalten

Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung einer Flüssigkeit. Sie wird bestimmt, indem eine messbare Kraft auf die Flüssigkeit ausgeübt und gleichzeitig deren Verformungsgeschwindigkeit gemessen wird oder eine konstante Verformungsgeschwindigkeit auf die Flüssigkeit ausgeübt und die dafür benötigte Kraft bestimmt wird.

Die Viskosität einfacher Flüssigkeiten wird durch das Newtonsche Modell einer laminaren Strömung beschrieben (Abbildung 20). Die Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei parallelen Flächen A. Die untere Fläche bleibt fest und die obere wird mit einer Kraft F bewegt, so dass die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit v verschoben wird. Die Flüssigkeitsschichten bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, die von der oberen bis zur unteren Fläche aufgrund der inneren Reibung linear abnimmt.

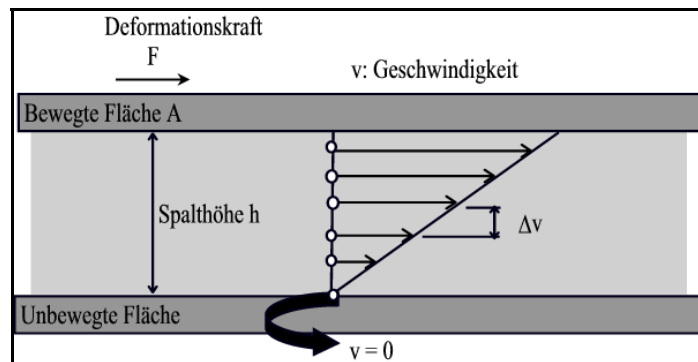


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Scherdeformation einer Flüssigkeit^[94]

Bei der Deformation einer Flüssigkeit wird die Kraft F, die auf die Oberfläche A ausgeübt bzw. gemessen wird, als Schubspannung τ definiert (Gleichung 8).^[94]

Gleichung 8:
$$\tau = \frac{F}{A} \quad [Pa]$$

Der Differentialquotient von Geschwindigkeitsdifferenz über der Spalthöhe wird als das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ bezeichnet und auch als Scherrate benannt (Gleichung 9). Bei über die Spaltbreite konstantem Geschwindigkeitsgefälle tritt an die Stelle des Differentialquotienten der Differenzenquotient.

Gleichung 9:
$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial y} \approx \frac{\Delta v}{h} \quad [s^{-1}]$$

Die Viskosität als die Widerstandskraft entspricht dem Proportionalitätsfaktor der Beziehung zwischen der Schubspannung und dem daraus resultierenden Schergefälle mit der Einheit von mPa·s (Gleichung 10).

Gleichung 10:
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [mPas]$$

Die Abbildung 21 beschreibt anhand des Beispiels einer Rakelstreichmaschine niedrige wirksame Scherrate, die in einem Streichprozess vorliegen kann.^[95]

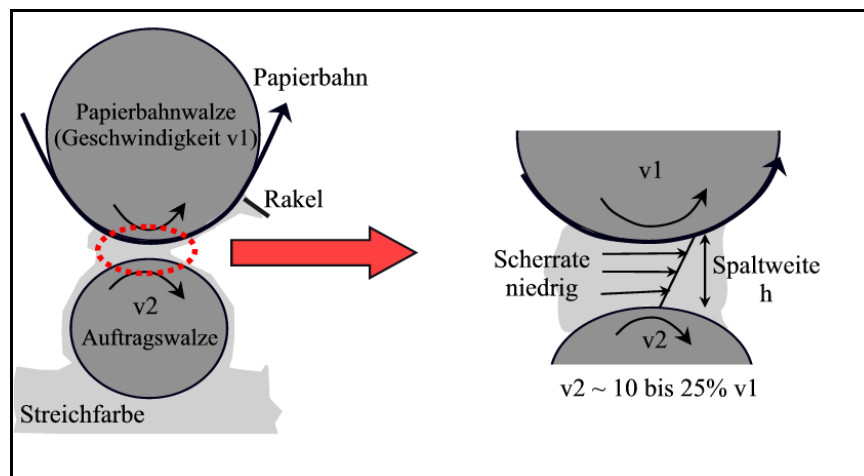


Abbildung 21: Niedrige wirksame Scherrate zwischen der Papierbahn und der Auftragswalze

Die Scherrate (Gleichung 9) zwischen den Auftrags- und Papierbahnwalzen ist niedrig, da die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den beiden Walzen gering und der Spalt relativ breit ist. Die Auftragswalze rotiert mit 10 bis 25 % geringerer Geschwindigkeit als die Papierbahn.^[95, 96]

Abbildung 22 stellt die Scherung der Streichfarbe zwischen der Papierbahn und der Rakel dar.

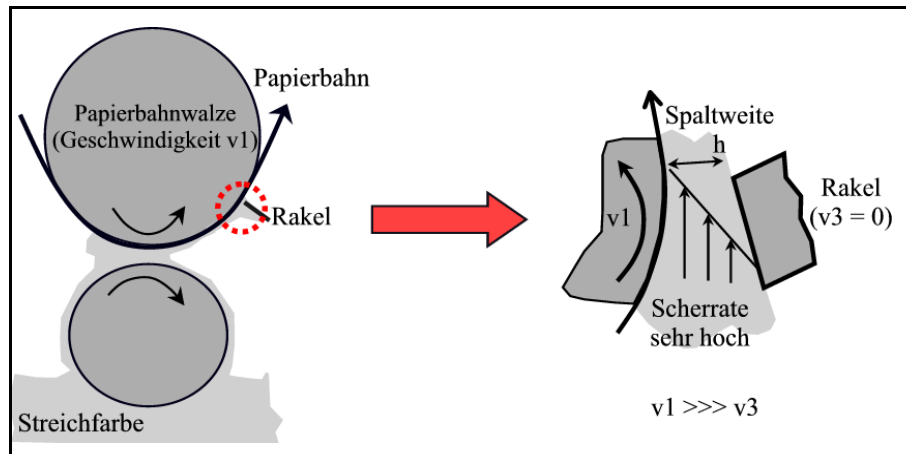


Abbildung 22: Sehr hohe wirksame Scherrate zwischen Papierbahn und Rakel

Die Scherrate zwischen der Papierbahn und der feststehenden Rakel ist sehr hoch, da die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den beiden sehr groß, die Spalthöhe aber gering ist. Die Scherrate unter der Rakel liegt in der Größenordnung von ca. 10^6 s^{-1} .

In dieser Arbeit wurde die Viskosität mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter gemessen. Dabei wird die zu untersuchende Streichfarbe mit einer konstanten Geschwindigkeit geschert und die Kraft, die benötigt wird, um die vorgegebene Schergeschwindigkeit konstant zu halten, wird gemessen. Die Viskosität der Streichfarbe wurde auch mit einem Rheometer unter Verwendung eines Platte-Platte-Messsystems untersucht. Die Viskositätsmessungen erfolgten bei einer Temperatur von 30°C .

Bei realen Fluiden hängt die Viskosität sowohl von der Scherintensität (Scherrate) als auch von der Scherdauer ab. Zu den zeitabhängigen Fließeigenschaften gehören die Thixotropie und Rheopexie.

Durch die Scherbeanspruchung wird die interne Struktur in der Flüssigkeit zerstört bzw. aufgebaut. Bei einem thixotropen System wird die interne Struktur durch Scherbeanspruchung zerstört. Wenn die Beanspruchung aufhört, bildet sich die interne Struktur langsam wieder zurück. Die Viskosität der Flüssigkeit ist unmittelbar nach der Scher-

Beanspruchung niedriger als davor. Meistens zeigen die Streichfarben thixotropes Verhalten.

Bei Rheopexie baut die Scher-Beanspruchung eine sperrige interne Struktur auf, die sich bei Erholung wieder abbaut. Die Viskosität ist in diesem Fall nach dem Ende des Schervorgangs höher als vorher.^[97]

Um diese Fließeigenschaften zu charakterisieren, wird die Viskosität der Streichfarbe in einem Rotationsviskosimeter gemessen, dessen Drehzahl kontinuierlich bis zu einem festgelegten Maximalwert gesteigert und dann wieder bis zu ihrem Anfangswert abgesenkt wird. Die Darstellung Schubspannung vs. Scherrate wird als Fließkurve bezeichnet (Abbildung 23).^[97]

Im Falle von Thixotropie verläuft die Fließkurve bei absinkender Scherrate infolge der geringeren Viskosität der Streichfarbe bei niedrigeren Werten der Schubspannung. Die Fläche zwischen dem auf- und dem absteigenden Ast der Fließkurve wird als Maß für die Strukturzerstörung bzw. für die dafür aufgewendete Energie genommen.^[98]

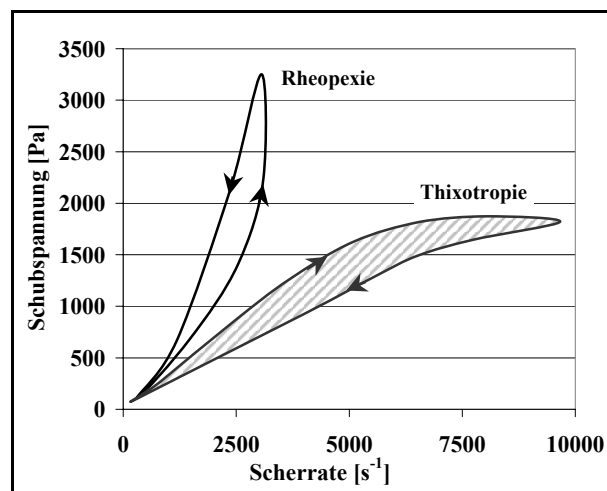


Abbildung 23: Zeitabhängige Fließeigenschaften: Thixotropie und Rheopexie

2.5.2 Untersuchungen an gestrichenen Papieren

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die untersuchten Papiereigenschaften und deren Bestimmung kurz vorgestellt. Die untersuchten Papiereigenschaften umfassten die flächenbezogene Masse, Dicke, Porosität, Rauigkeit, Opazität und Weißgrad. Aus der flächenbezogenen Papier-Masse wird die Auftragmasse der Streichfarbe ermittelt.

2.5.2.1 Flächenbezogene Papier-Masse, Auftragsmasse und Papierdicke

Unter flächenbezogener Masse versteht man die Masse einer Flächeneinheit der Papierprobe. Sie wird über die Masse einer Papierprobe bekannter Flächengröße bestimmt (Gleichung 11). Sie ist eine technologische Größe, die sich aus Papierdicke und dessen Dichte zusammensetzt.

$$\text{Gleichung 11: } m_A = \frac{m}{A} \quad [\text{g/m}^2]$$

mit m_A = flächenbezogene Masse
 m = Probenmasse [g]
 A = Probenfläche [m²]

Die Masse des aufgetragenen Strichs pro Flächeneinheit wird aus der flächenbezogenen Masse des gestrichenen Papiers abzüglich der flächenbezogenen Masse des Streichrohpapiers berechnet (Gleichung 12).

$$\text{Gleichung 12: } FA = m_{A,GP} - m_{A,SR} \quad [\text{g/m}^2]$$

mit FA = Flächenbezogene Auftragmasse [g/m²]
 $m_{A,GP}$ = Flächenmasse einer gestrichenen Probe [g/m²]
 $m_{A,SR}$ = Flächenmasse des Streichrohpapiers [g/m²]

Die aus unterschiedlichen Streichrezepturen zu vergleichenden gestrichenen Papiere besitzen in etwa eine gleiche flächenbezogene Auftragmasse.

Unter der Einzelblattdicke (d_E) versteht man den Abstand zwischen zwei parallelen, planaren Flächen, die mit einem definierten Druck auf das Papier einwirken.^[99]

2.5.2.2 Porosität

Ein gestrichenes Papier ist ein poröses Medium, dessen Poren sich aus den Hohlräumen im Streichrohpapier und in der Strichschicht in verschiedenster Form und Größe zusammensetzen. Die Poren können von der Oberseite bis zur Unterseite des Papiers durchgehen oder sie können anderweitig miteinander verbunden sein und somit ein dreidimensio-

nales Kanalsystem im Papier bilden. Porengrößen und deren Verteilung bestimmen, wie porös ein Papier ist.^[100] Die Porosität selbst wird als das Verhältnis des Hohlvolumens zum Gesamtvolumen des Papiers definiert.

Ein relatives Maß dafür kann indirekt mit Hilfe der Luftdurchlässigkeit des Papiers gewonnen werden. Gas oder Flüssigkeit kann die nach außen offenen Hohlräume durchströmen, wenn von außen eine Druckdifferenz angelegt wird. Dies gilt dagegen nicht, wenn die Oberflächen geschlossen sind und die Poren nur im Innern des Körpers liegen. Bei der Messung wird der Volumenstrom der Luft gemessen, der infolge des zwischen der Ober- und Unterseite des Papiers angelegten definierten Druckgefälles durch das Papier hindurch tritt. Je poröser ein Papier ist, desto höher ist der gemessene Volumenstrom der Luft.

Wenn zwei unterschiedlich gestrichene Papiere mit dem gleichen Streichrohpapier eine verschiedene Porosität zeigen, gibt das einen Hinweis auf Unterschiede in ihren Strichstrukturen.^[101]

Eine poröse Strichstruktur wirkt sich beim Trocknen des Papiers positiv aus, da dadurch der Wasserdampf aus dem Papier durch die Kanäle leichter entweichen kann. Dies spart an für die Trocknung erforderliche Energie. Außerdem wird dadurch verhindert, dass der aus dem Innern des Papiers austretende Wasserdampf an der Grenzschicht zur Blasenbildung führt.

Die Porosität beeinflusst die optischen Eigenschaften des Papiers. Mit steigender Porosität nimmt die Opazität des Papiers infolge der höheren Lichtstreuung durch die Luft/Pigment-Grenzflächen in der Regel zu (Kapitel 2.5.2.4). Maßgebend dafür ist aber nicht das durch die Porosität gegebene Gesamtporenvolumen, sondern die spezifische innere Oberfläche, die bei gleicher Porosität um so größer ist, je kleiner die Poren sind.

Die Porosität der Strichstruktur bestimmt die Bedruckbarkeit des Endprodukts auch mit. Bei dem Strich mit geschlossener Struktur wird die Druckfarbe beim Übertragungsprozess nicht gut angenommen bzw. abgestoßen. Dies kann zu langsamer Druckfarbentrocknung führen und weiterhin zum „Ablegen“ der Druckfarbe im Stapel (Druckfarbe schlägt sich auf der Rückseite des nachfolgend gedruckten Bogens nieder). Zu geringe Strichporosität kann auch beim Verdampfen des Druckfarbenlösemittels und der Wasserreste im Innern des Rohpapiers zum blasenförmigen Ablösen der Strichschicht führen.^[102]

2.5.2.3 Rauigkeit

Rauigkeit wird als Abweichung der tatsächlichen Oberfläche eines Körpers von einer ideal glatten Oberfläche definiert und ist eine Eigenschaft, die mit der Bedruckbarkeit des Papiers in engem Zusammenhang steht. Sie ist meistens für die Druckqualität des Papiers maßgebend. Es ist ein Ziel des Streichens, eine Einebnung der Papieroberfläche und somit eine bessere Bedruckbarkeit zu erreichen. Durch die glatte Papier-Oberfläche können die Druckfarben gleichmäßig aufgetragen werden und gleichmäßig ins Papiers penetrieren.

Die Rauigkeit eines gestrichenen Papiers kann indirekt mittels der tangentialen Luftdurchlässigkeit am Kontakt zu einer ebenen Fläche ermittelt werden. Dabei wird die Luftströmung zwischen der Papieroberfläche und einem Metallring eines Messkopfs, der gegen das Papier gedrückt wird, gemessen (Abbildung 24).

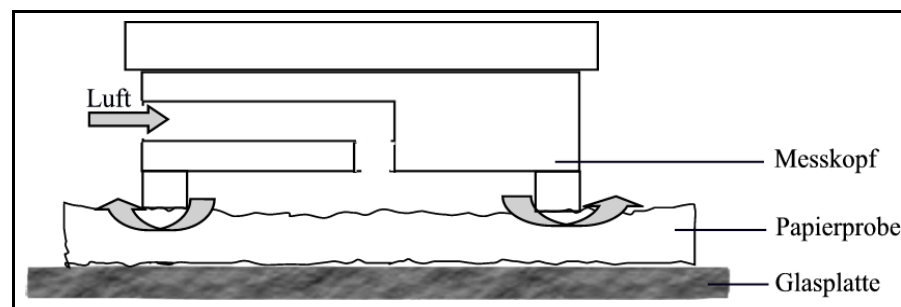


Abbildung 24: Rauigkeitsbestimmung mittels der tangentialen Luftdurchlässigkeit des Papiers

Je geringer bei gegebenem Druck der lateral austretende Luftstrom ist, um so ebener und geschlossener ist die Papieroberfläche, da der Austritt der strömenden Luft aus dem Messkopf durch eine glatte Oberfläche des Papiers erschwert wird.^[103, 104]

2.5.2.4 Bedruckbarkeitsbeurteilung

Der Ausdruck „Bedruckbarkeit“ bezieht sich in der ersten Linie auf die Qualität der Druckbildwiedergabe auf dem Papier, die unter den definierten Druckbedingungen erreicht wird. In diese Eigenschaft gehen die gesamten Papiereigenschaften ein, die diese Bildwiedergabequalität beeinflussen, wie Rauigkeit und Porosität. Der Zusammenhang

zwischen der Bedruckbarkeit des Papiers mit der Porosität bzw. der Rauigkeit ist im Kapitel 2.5.2.2 bzw. Kapitel 2.5.2.3 erläutert.

Papier als Bedruckstoff soll allgemein in der Lage sein, eine bestimmte Druckfarbmenge an den dafür vorgesehenen Stellen aufzunehmen. Wechselwirkungen zwischen dem Bedruckstoff und der Druckfarbe sind an sich ein sehr komplexes Thema und spielen zweifelsfrei eine große Rolle für ein gutes Druckbild.

Bei den gestrichenen Papieren wird die Bedruckbarkeit von der Oberflächen- und räumlichen Struktur des Strichs bestimmt. Zu der räumlichen Struktur zählt zum Beispiel die Porosität des Strichs.

In dieser Arbeit wird die Oberflächenstruktur der gestrichenen Papiere durch die Rauigkeitsmessung, die räumliche Struktur durch die Porositätsmessung beurteilt. Als Hinweis für die Bedruckbarkeit des Striches wurden die Schwärzungsversuche mit Hilfe eines IGT-Geräts herangezogen.

2.5.2.5 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften eines Papiers werden durch die Wechselwirkung des Papiers mit dem Licht, und zwar mit dem sichtbaren Anteil des elektromagnetischen Strahlungsspektrums im Bereich von 380 bis 780 nm, hervorgerufen. Zu den optischen Eigenschaften des Papiers zählen Weißgrad, Opazität, Farbe, Glanz und Fluoreszenz. In dieser Arbeit werden an optischen Eigenschaften der gestrichenen Papiere nur die Opazität und der Weißgrad betrachtet. Diese Größen werden deshalb in diesem Abschnitt genauer erläutert.

Die Erhöhung der Opazität und des Weißgrads ist ein wesentliches Ziel des Papierstreichens.

Unter Opazität ist die Lichtundurchlässigkeit eines Papiers zu verstehen. Papier mit einer hohen Opazität ist insbesondere bei Schreib- oder Druckpapieren erforderlich. Dadurch kann die Schrift bzw. der Aufdruck nicht durchscheinen.

Nach DIN 53146 wird die Opazität eines Papiers durch das Verhältnis des Reflexionsfaktors R_0 zum Reflexionsfaktor R_∞ beschrieben (Gleichung 13). Der Reflexionsfaktor R_0 beschreibt die diffuse Licht-Reflexion eines Einzelblattes vor einem schwarzen Hintergrund und R_∞ die Licht-Reflexion des gleichen Einzelblattes mit einem lichtundurchlässigen Stapel von Blättern der gleichen Papiersorte als Hintergrund.

Gleichung 13:
$$\text{Opazität} = \frac{R_0}{R_\infty} \cdot 100 \%$$

Die Abbildung 25 veranschaulicht die Wechselwirkungen zwischen dem Papier und dem darauf einfallenden Licht. Diese sind Reflexion, Streuung, Absorption und Transmission. Die drei erstgenannten Wechselwirkungen sind Faktoren, die zur Erhöhung der Opazität beitragen können, wobei Streuung der wichtigste Faktor ist.

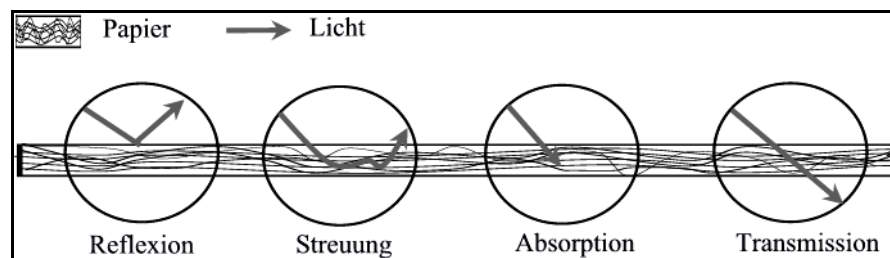


Abbildung 25: Verhalten von Licht beim Auftreffen auf Papier

Beim Papier versteht man unter dem Streulicht das Licht, das diffus aus dem Blatt austritt. Im Gegensatz zur Reflexion können beim Streulicht Einfall- und Ausfallwinkel verschieden groß sein.

Die Streuung von Licht ist ein Phänomen, das teilweise durch mehrfache Reflexion sowie durch Brechung von Licht hervorgerufen ist. Trifft Licht auf ein Pigmentteilchen in der Strichschicht, werden einige Strahlen an den Pigmentoberflächen reflektiert werden. Das reflektierte Licht trifft weitere Pigmentteilchen und dieses wird dessen Richtung wieder ändern.

Die mehrfachen Reflexionen in der Strichschicht, die zu zahlreichen Richtungsänderungen des Lichts führen, streuen das Licht in alle Richtungen. Die Auftragung einer pigmentbasierenden Strichschicht auf eine Papieroberfläche erhöht infolgedessen die Anzahl der Luft/Pigment-Übergänge und die Anzahl reflektierender Oberflächen durch die Pigmentteilchen, somit also die Streuung und schließlich die Opazität des Papiers.^[105, 106, 107] Daneben wirkt noch die echte Lichtstreuung (MIE-Streuung) der Einzelteilchen, bei der das Licht schon bei einem einzelnen Streuvorgang diffus aus dem streuenden Partikel austritt.

Papier wird als weiß empfunden, wenn mindestens 70 % des einfallenden Lichts gleichmäßig für alle Wellenlängen in die Richtung des Betrachters zurückgestreut wird. Definiert ist der Weißgrad nach TAPPI-Norm T452 und ISO-Norm 2469 als die Remission von blauem Licht mit einer effektiven Wellenlänge von 457 nm. Der Weißgrad nach TAPPI ist die einfachste Näherung an eine konkrete Weißbeschreibung.

Eine andere Methode ist die Weißbeschreibung, die von der Commission Internationale de l'Eclairage (abgekürzt CIE) entwickelt wurde und zwar, durch die Farbmessung unter Verwendung der Tristimulus-Funktionen X (Rot), Y (Grün) und Z (Blau). Die CIE-Weißskala ist nicht bis 100 % beschränkt. Bei der Messung eines Papiers, das keinen optischen Aufheller enthält, beträgt der Maximalwert der Weißskala 100 %. Dieser Wert bezieht sich auf dem einer idealweißen Probe (Bariumsulfat) mit einem Reflexionsgrad von 100 % bei allen Wellenlängen. Ein aufgehelltes Papier kann aber einen Weißgrad über 100 % haben, weil der Wert sich aus dem normal reflektierten und dem durch die Bestrahlung angeregten Fluoreszenzlicht zusammensetzt.^[108, 109, 110, 111]

Weißgrad und Opazität sind wellenlängenabhängige Größen.

In dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften mit der Normlichtart C vermessen. Die Normlichtart C besteht aus Licht mit geringerem UV-Anteil entsprechend der Strahlungsverteilung eines bedeckten Himmels im Freien.^[112]

3 Ergebnisse und Interpretation der Untersuchungen

Dieses Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen und Interpretationen der durchgeführten Untersuchungen.

Für die untersuchten fragmentierten Stärken werden Abkürzungen angewandt, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Tabelle 1: Abkürzungen für die untersuchten fragmentierten Stärken

Abkürzung	Vernetzungsgrad	Ladung	Rohstoff
KV1	niedrig vernetzt	schwach anionisch	Kartoffelstärke
KV2	mittelstark vernetzt	schwach anionisch	Kartoffelstärke
KV2+	mittelstark vernetzt	kationisch	Kartoffelstärke
KV2++	mittelstark vernetzt	stark kationisch	Kartoffelstärke
KV2HP	mittelstark vernetzt	schwach anionisch	Kartoffelstärke (hydroxypropyliert)
RV2	mittelstark vernetzt	schwach anionisch	Reisstärke
KV3	hoch vernetzt	schwach anionisch	Kartoffelstärke

3.1 Untersuchungen an fragmentierten Stärken

3.1.1 Partikelgrößenverteilung

Der eingesetzte Latexbinder hat meistens eine Partikelgröße von nur wenigen μm und die Pigmentteilchen sind kleiner als $10\ \mu\text{m}$.

Weil die fragmentierte Stärke im Unterschied zur herkömmlichen Vorgangsweise direkt und ohne Vorkochen in Streichfarben eingesetzt werden sollte, wurde ihre Partikelgrößenverteilung ohne spezielle mechanische und chemische Dispergierung der Suspension gemessen.

Die Stärken wurden in deionisiertem Wasser bei unterschiedlichen Zeiten und Temperaturen quellen gelassen. Die Partikelgröße der Stärkepartikel wurde mit einem Lichtstreuungsmessgerät bestimmt.

Die fragmentierte Stärke liegt als getrocknetes Produkt in Form von aggregierten Primärpartikeln vor (Abbildung 26). Nach Dintelmann^[14, 15] besitzen die Primär-Partikel von fragmentierter Stärke eine durchschnittliche Größe kleiner als 10 μm .

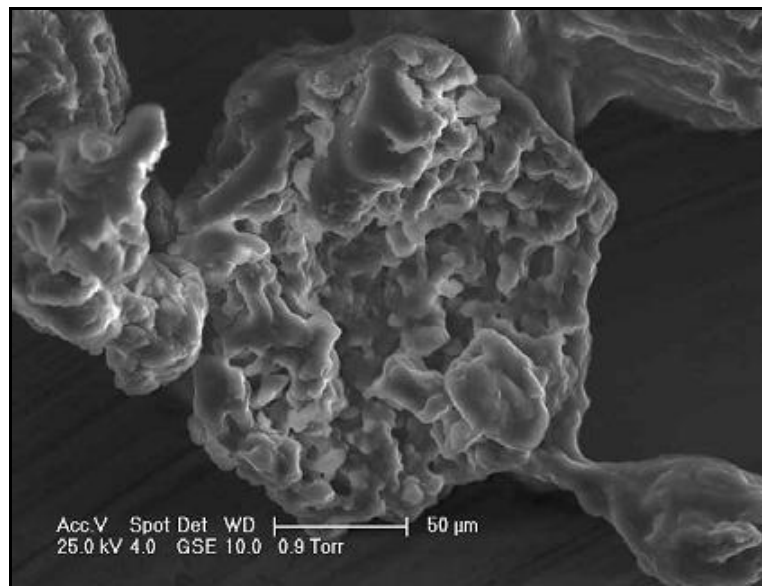


Abbildung 26: *Fragmentierte Stärke (trocken)*

Die Partikelgrößenverteilung einer fragmentierten Kartoffelstärke mit einem mittelstarken Vernetzungsgrad (KV2) ist in Abbildung 27 dargestellt. Gemessen wurde sie bei Raumtemperatur und verschiedenen Quellzeiten.

Es ist zu erkennen, dass die Partikelgrößen der fragmentierten Stärke zunächst bimodal verteilt sind. Mit der Quellzeit verschwinden die großen Aggregate und der Anteil der kleinen Aggregate nimmt zu.

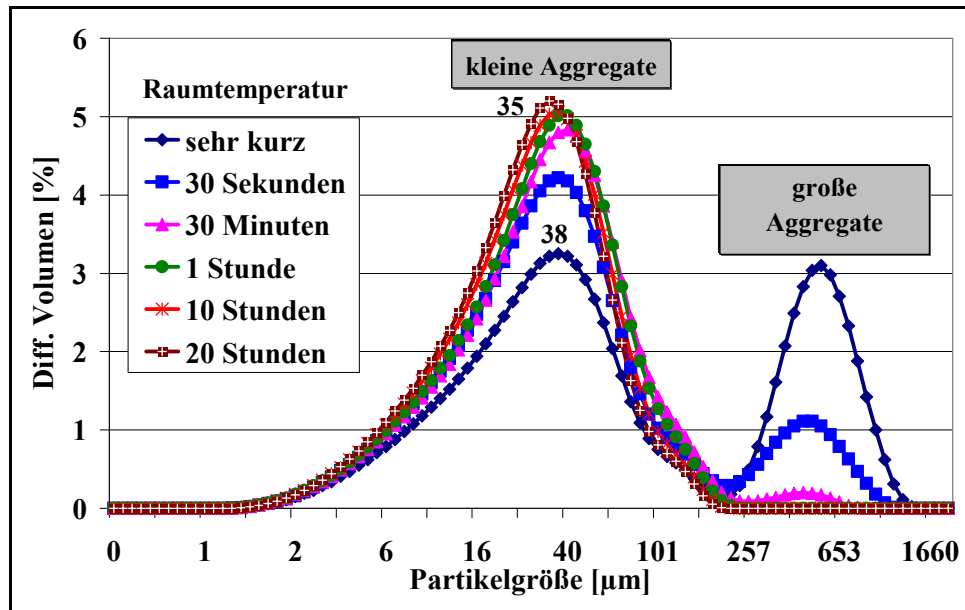


Abbildung 27: Partikelgrößenverteilung einer fragmentierten Kartoffelstärke (KV2: mittelstark vernetzt) bei Raumtemperatur und verschiedenen Quellzeiten

Die Größe der Stärkekpartikel nimmt also durch Quellung entgegen der Erwartung ab. Dies weist darauf hin, dass die Stärkekpartikel im Wasser quellen und gleichzeitig von größeren stufenweise in die kleineren Partikel zerfallen.

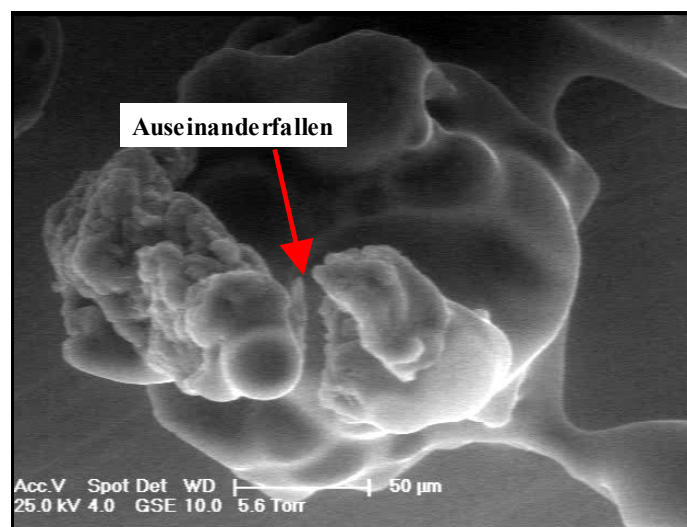


Abbildung 28: Quellung und gleichzeitiger Zerfall eines Stärkefragments

Dies ist nur möglich, weil die Aggregate nicht chemisch vernetzt, sondern nur über beim Trocknen entstandene Wasserstoffbrückenbindung gebunden oder über Verschlaufungen der an der Oberfläche sich befindenden Polysaccharidstränge (Verhängungsnetzwerk) physikalisch vernetzt sind.

Stärkere chemische Vernetzung vermindert sowohl die Quellung^[113, 114] als auch den Zerfall der Stärkepartikel. Derartige Stärke quillt nur schwach, weil einerseits die Netzbögen zwischen zwei Vernetzungsstellen kürzer sind^[30] und andererseits das Zusammenhalten der Stärkemoleküle durch mehrere Vernetzungsstellen stärker ist. Dadurch löst sich das Verhängungsnetzwerk langsamer auf (Abbildung 29).

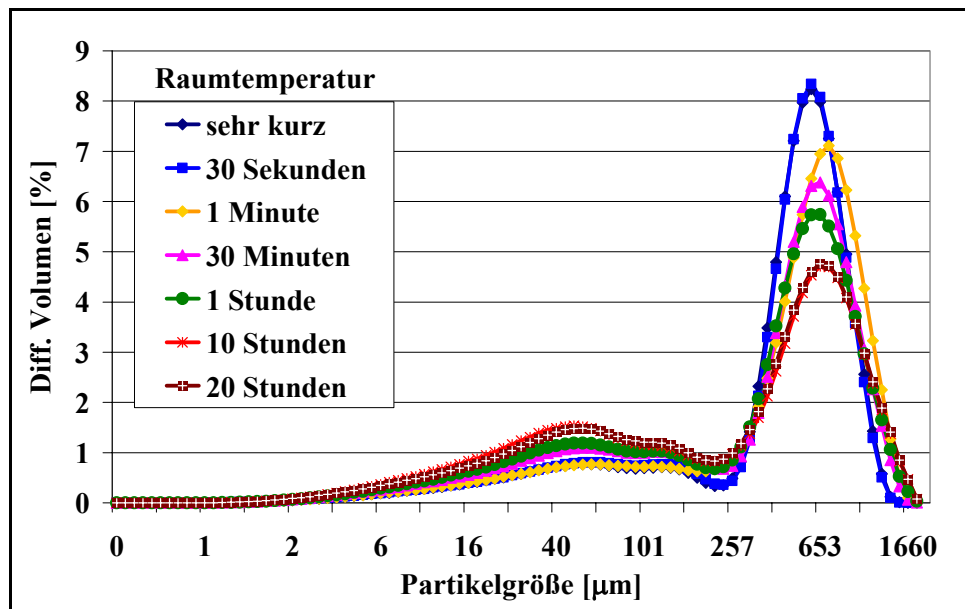


Abbildung 29: Partikelgrößenverteilung einer hoch vernetzten fragmentierten Kartoffelstärke (KV3) bei Raumtemperatur und verschiedenen Quellzeiten

Die Verschlaufungen der Polysaccharidstränge können durch erhöhte Temperatur wegen der beschleunigten Quellung und thermischen Bewegung der Partikel schneller aufgelöst werden, und so wird der Zerfall eines Stärkefragments begünstigt (Abbildung 30).

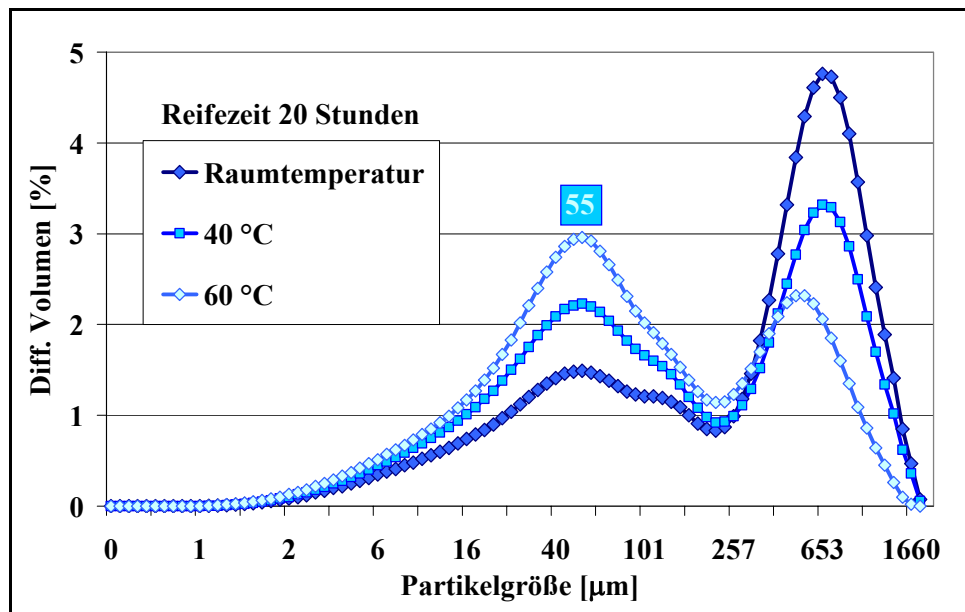


Abbildung 30: Einfluss der Temperaturerhöhung auf den Zerfall einer hoch vernetzten fragmentierten Stärke (KV3)

Ebenso wird der Zerfall durch hydrophobere Gruppen wie bei Hydroxypropylderivaten sowie durch kompaktere Struktur im Falle von Reisstärke^[115] verlangsamt, weil das Eindringen vom Wasser in die Stärke-Teilchengefüge erschwert wird.

Die Abbildung 31 stellt die Partikelgrößenverteilung der hydroxypropylierten fragmentierten Stärke (KV2HP) dar.

Bei dieser Stärke werden aber im Vergleich zu underivatisierter Stärke (KV2) nach längerer Quellzeit etwas kleinere Stärkepartikel erhalten. Dies könnte mit den hydrophoberen Gruppen zu tun haben, die zu einer Kompaktierung der gequollenen Teilchen führen.

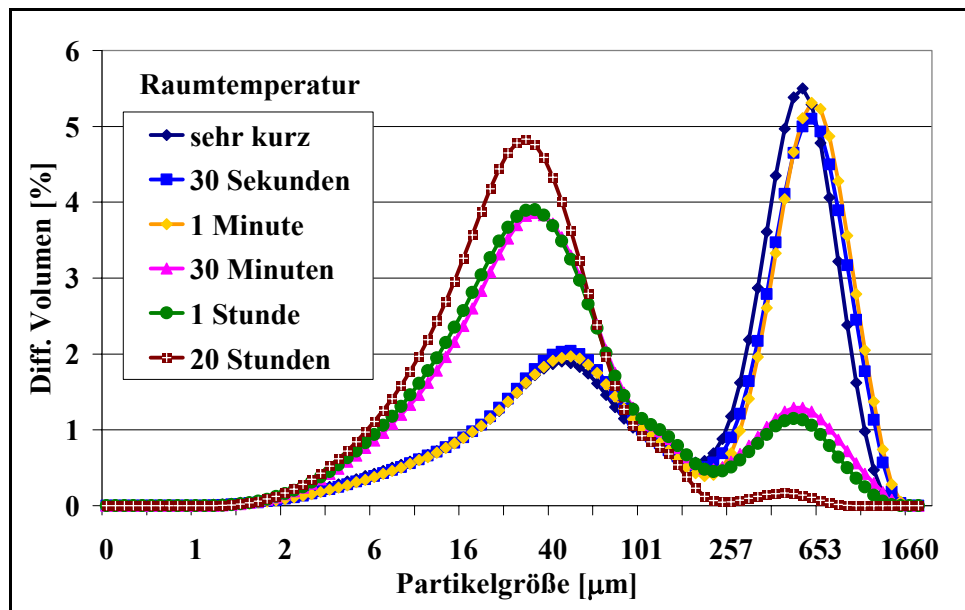


Abbildung 31: Partikelgrößenverteilung einer hydroxypropylierten fragmentierten Kartoffelstärke (KV2HP: mittelstark vernetzt)

Die fragmentierte Reisstärke verhält sich bei Raumtemperatur etwas anders. Die Größenverteilung der großen Aggregate wird mit der Quellzeit immer breiter. Dabei nimmt der Anteil der kleinen Aggregate praktisch kaum zu (Abbildung 32).

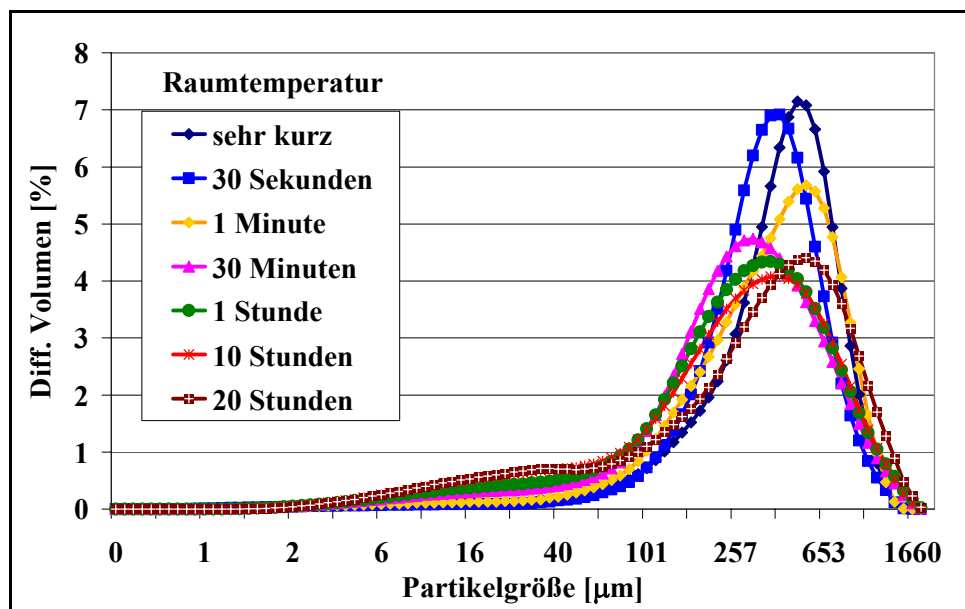


Abbildung 32: Partikelgrößenverteilung einer fragmentierten Reisstärke (RV2: mittelstark vernetzt) bei Raumtemperatur und verschiedenen Quellzeiten

Erst bei Temperaturerhöhung ist eine merkliche Zunahme dieses Anteils zu beobachten (Abbildung 33).

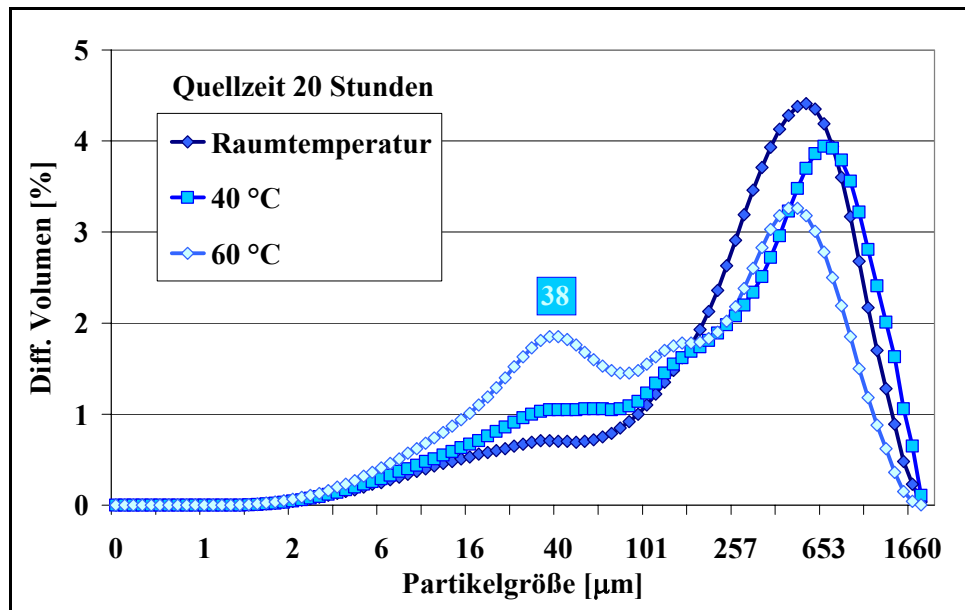


Abbildung 33: Einfluss der Temperatur auf Partikelgrößenverteilung einer fragmentierten Reisstärke (RV2)

Es war festzustellen, dass die fragmentierte Reisstärke gegenüber solcher aus Kartoffelstärke schwieriger in Wasser zu suspendieren ist. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich. Tegge hat es mit einer kompakteren Struktur der Reisstärkekörner begründet.^[115]

Es ist ebenfalls eine bekannte Erscheinung, dass die Kartoffelstärke schneller quillt als die Reisstärke. Dies könnte auf der unterschiedlichen Kristallinität der beiden Stärken beruhen, wobei Kartoffelstärke einen geringeren Grad an Kristallinität (0,25) als Reisstärke (0,38) hat.^[116] Darauf könnte der schnellere Zerfall der fragmentierten Kartoffelstärke gegenüber der Reisstärke zurückgehen.

Wie oben bereits erwähnt, begünstigt eine Temperaturerhöhung die Trennung der Stärketeilchen. Auch bei sehr kurzer Quellzeit wird dieser Einfluss schon festgestellt, wie in Abbildung 34 am Beispiel einer fragmentierten Kartoffelstärke mit mittlerer Vernetzung dargestellt ist.

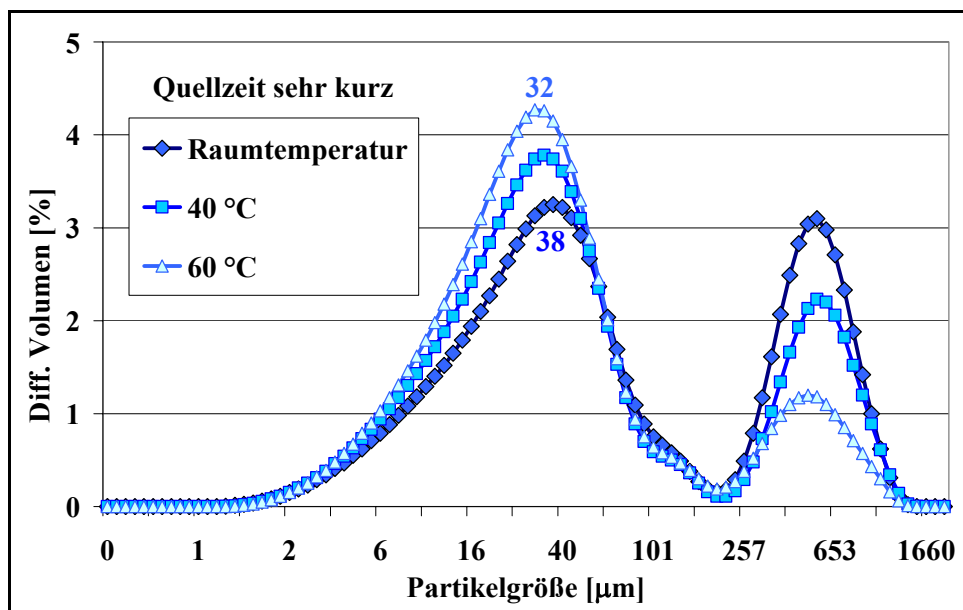


Abbildung 34: Partikelgrößenverteilung einer fragmentierten Kartoffelstärke (KV2: mittelstark vernetzt) in Abhängigkeit von der Temperatur

Nach 20 Stunden Quellzeit werden bei Temperatur-Erhöhung noch etwas kleinere Stärkepartikel erhalten (Abbildung 35).

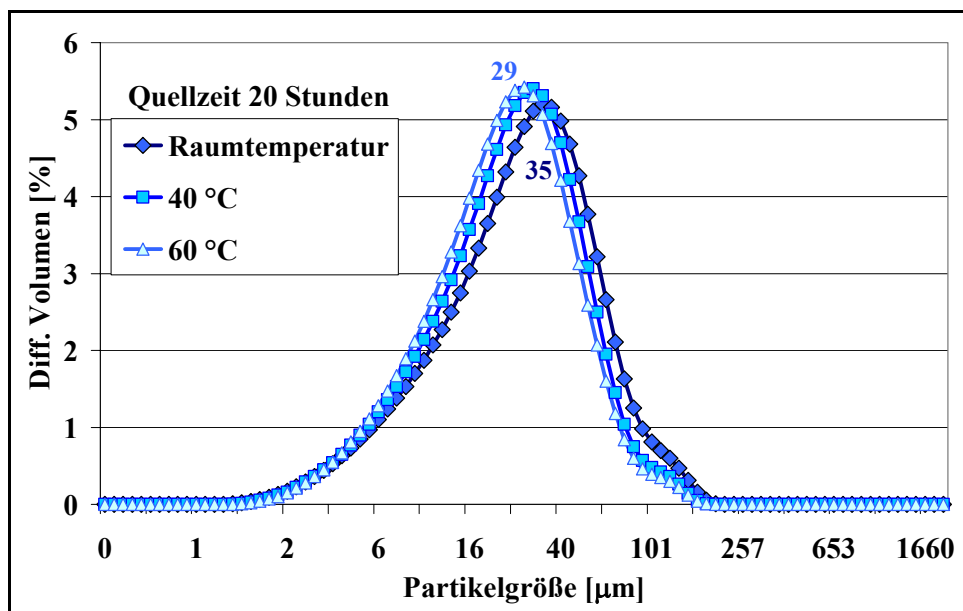


Abbildung 35: Einfluss der Temperatur auf die Verringerung der Größe der Stärkepartikel bei konstanter Quellzeit (KV2: mittelstark vernetzt)

Die Temperaturabhängigkeit deutet auf die Elastizität der vernetzten Primärpartikel hin und erklärt die Abnahme der Partikelgröße, die mit der Schrumpfung des molekularen Netzwerks infolge der ansteigenden Segmentbeweglichkeit der damit zusammenhängenden elastischen Rückstellkraft hervorgerufen sein kann. Die Gele der fragmentierten Stärke sind deshalb elastisch deformierbar.

3.1.1.1 *Trocken gesiebte fragmentierte Stärke*

Die fragmentierte Stärke als solche besitzt gegenüber anderen Streichfarbenkomponenten noch relativ zu große Teilchen mit einer zu breiten Partikelgrößenverteilung.

Um möglichst feine Stärkepartikel zu erzielen, wurde die Stärke mit einer Siebkaskade trocken gesiebt.

Die Maschenweiten der Siebkaskade waren 500, 300, 200, 100, 60 und 32 μm .

Als Beispiel wurde eine fragmentierte Kartoffelstärke mit mittlerer Vernetzung (KV2) gesiebt. In Tabelle 2 sind die prozentualen Anteile der einzelnen erhaltenen Fraktionen aufgelistet.

Tabelle 2: Anteile der Partikelgrößen-Fraktionen

Nr.	Fraktionen [μm]	Anteil [%]
1.	$500 < x$	14
2.	$300 < x \leq 500$	25
3.	$200 < x \leq 300$	24
4.	$100 < x \leq 200$	23
5.	$60 < x \leq 100$	10
6.	$32 < x \leq 60$	4

Man erkennt, dass das Trockenprodukt der fragmentierten Stärke zum größten Teil aus großen Aggregaten besteht.

Die Partikelgrößenverteilung der Fraktionen wurde jeweils gleich nach der Suspensionsung im wässrigen Medium bei Raumtemperatur gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 36 dargestellt.

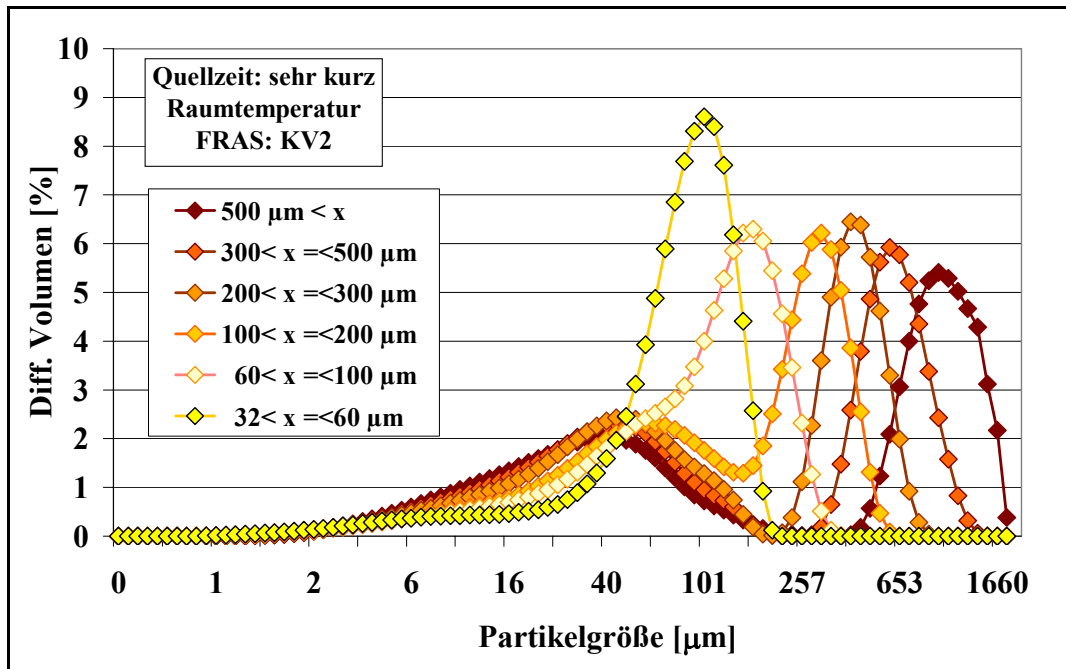


Abbildung 36: Partikelgrößenverteilung verschiedener Siebfractionen von fragmentierter Kartoffelstärke (KV2: mittelstark vernetzt)

Man erkennt, dass die fünf ersten Stärkefraktionen jeweils eine bimodale Partikelgrößenverteilung aufweisen.

Trotz Absiebung enthalten die Fraktionen der großen Partikel noch eine relativ große Menge an kleinen Partikeln, die wahrscheinlich während der Trocknung im Herstellungsprozess an den großen Partikeln kleben. Sie lösen sich im Wasser sofort von den großen ab. Dies ist möglich, weil sie im Trockenzustand nur über Wasserstoffbrückenbindung mit den großen verbunden sind.

Die Betrachtung des Quellverhaltens der unfraktionierten fragmentierten Stärke zeigt andererseits, dass die Stärke gleichzeitig auch stärker zusammenhängende Fragmente hat, die längere Quellzeit brauchen, um auseinander zu gehen. Diese sind wahrscheinlich diejenigen, die durch Verschlaufungen der Polysaccharidstränge zusammenhängen.

In der feinsten Fraktion (6. Fraktion) findet sich nur mehr das Feinpartikel, dies zeigt daher eine insgesamt engere Verteilung. Mit dieser Fraktion als Cobinder in der Streichfarbe wurde ein Versuch durchgeführt und deren Einfluss auf die Streichfarben- und Stricheigenschaften ermittelt.

3.1.1.2 Modellvorstellungen zur Partikelquellung

Die Abbildung 37 gibt eine schematische Darstellung des Quellverhaltens von fragmentierter Stärke und des während der Quellung gleichzeitig stattfindenden Zerfalls wieder.

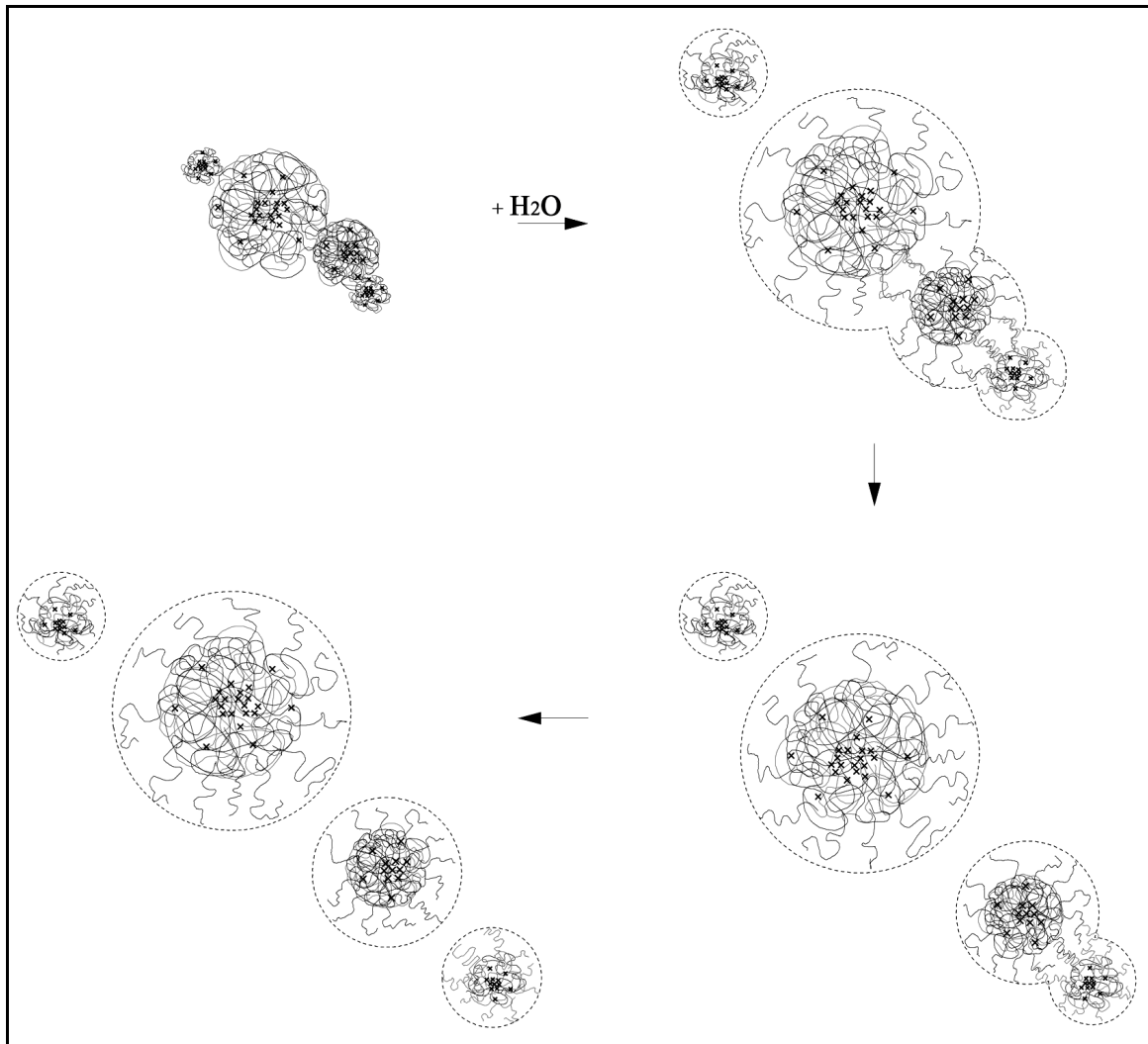


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Quellverhaltens einer fragmentierten Stärke in Wasser und des während der Quellung stattfindenden Zerfalls unter Ausschluss der mechanischen und chemischen Dispergierung

Schematisch dargestellt ist fragmentierte Stärke, die im Trockenzustand herstellungsbedingt in Form von aggregierten Primär-Partikeln vorliegt. Im Wasser quillt sie und dabei wird der Strukturtypus „hairy ball“ generiert. Als „ball“ (Kern) wird die dichter vernetzte Zone bezeichnet, wodurch der Kern unlöslich, aber quellbar ist. Der Mantel des Teilchens

ist weniger dicht vernetzt und besteht aus losen Polysaccharidsträngen, die durch Hydratisierung aktiviert werden.

Beim Quellen trennen sich die Aggregate von Primär-Partikeln mehr oder weniger leicht auseinander und zerfallen stufenweise in die kleineren Aggregate oder auch direkt in Einzelpartikel. Dies ist möglich, weil die Primär-Partikel nur über Wasserstoffbrückenbindungen oder über Verschlaufungen der Polysaccharidstränge miteinander verbunden sind. Die über Verschlaufungen physikalisch vernetzten Aggregate lösen sich voneinander langsamer.

3.1.2 Quellvermögen

Das Quellvermögen der fragmentierten Stärke wurde über die Bestimmung des End-Sedimentvolumens beurteilt.

Die Stärken wurden in deionisiertem Wasser bzw. in 0,017 molarer NaCl-Salzlösung bis zum Erreichen des End-Sedimentvolumens quellen gelassen. Dabei wurden sie nicht besonders mechanisch oder chemisch dispergiert.

3.1.2.1 Einfluss des Vernetzungsgrads

Die fragmentierte Stärke quillt abhängig vom Vernetzungsgrad im unterschiedlichen Maß. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad nimmt das Quellvermögen der fragmentierten Stärke ab, wie in Abbildung 38 deutlich zu erkennen ist.

In Tabelle 3 sind die Änderungen des partiellen spezifischen Volumens der jeweiligen gequollenen Stärke zusammengefasst. Das Schüttvolumen der Stärke im Trockenzustand wird als V_0 und das partielle spezifische Volumen der Stärke als V_{ps} abgekürzt.

Tabelle 3: Änderungen des partiellen spezifischen Volumens der fragmentierten Stärke in Abhängigkeit von Vernetzungsgrad und Quellmedium

FRAS	Ladung [mmol/kg]	V_0 [cm ³ /g]	in deionisiertem Wasser			in Salzlösung			Quellungs- minderung durch Salz [%]
			V_{ps} [cm ³ /g]	$(V_{ps} - V_0)$ [cm ³ /g]	ΔV_{ps} [%]	V_{ps} [cm ³ /g]	$(V_{ps} - V_0)$ [cm ³ /g]	ΔV_{ps} [%]	
KV1	-46	1,8	17,8	16,0	886	16,3	14,5	803	8
KV2	-34	1,8	16,0	14,2	789	15,0	13,2	733	6
KV3	-32	2,0	14,0	12,0	586	13,3	11,2	550	5

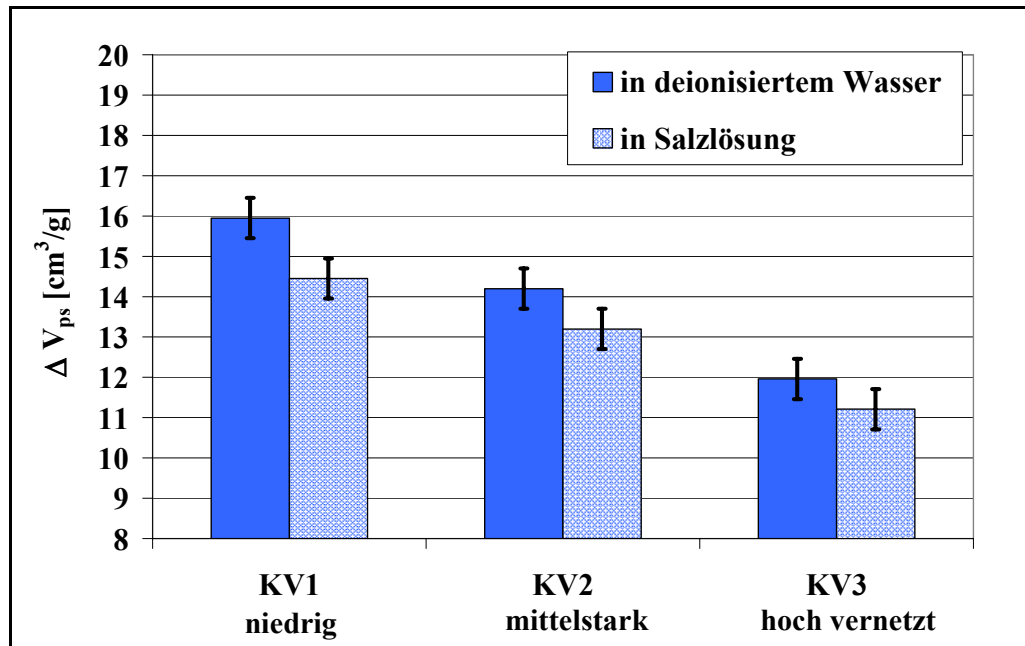


Abbildung 38: Änderungen des partiellen spezifischen Volumens der fragmentierten Stärke in Abhängigkeit von Vernetzungsgrad und Quellmedium

Obwohl die hoch vernetzte fragmentierte Stärke zunächst ein höheres Schüttvolumen im Trockenzustand hat und durch den langsameren Zerfall im Wasser aus größeren Fragmenten besteht (Abbildung 29), zeigt sie wegen begrenzter Quellung ein geringeres partielles spezifisches Volumen.

Eine Salzlösung unterdrückt teilweise durch die im wässrigen Medium vorhandenen Neutralsalzionen die Quellung der fragmentierten Stärke. Ihr Einfluss auf die Quellung ist scheinbar mit zunehmendem Vernetzungsgrad kleiner, so dass bei der hoch vernetzten fragmentierten Stärke der Unterschied nicht mehr signifikant ist.

Dies ist auf die Schrumpfung der Stärkepartikel durch die Salzionen zurückzuführen, wobei die Netzbögen zwischen zwei Vernetzungsstellen bei der hoch vernetzten Stärke kürzer sind und dadurch weniger kontrahieren können.^[30]

Diese fragmentierten Stärken zeigen auch nach außen unterschiedlich stark wirksame negative Ladung. Die experimentell bestimmte Ladungsstärke nimmt mit zunehmendem Vernetzungsgrad ab (Tabelle 6).

3.1.2.2 Einfluss der Ladungsstärke kationischer fragmentierter Stärke

Die untersuchten kationischen fragmentierten Stärken sind herstellungsbedingt annähernd gleich stark vernetzt.

In Tabelle 4 sind die Änderungen des partiellen spezifischen Volumens der jeweiligen gequollenen Stärke zusammengefasst und in Abbildung 39 dargestellt.

Tabelle 4: Änderungen des partiellen spezifischen Volumens der fragmentierten Stärke in Abhängigkeit von Ladungsstärke und Quellmedium

FRAS	Ladung [mmol/kg]	V_0 [cm ³ /g]	in deionisiertem Wasser			in Salzlösung			Quellungs- minderung durch Salz [%]
			V_{ps} [cm ³ /g]	$(V_{ps} - V_0)$ [cm ³ /g]	ΔV_{ps} [%]	V_{ps} [cm ³ /g]	$(V_{ps} - V_0)$ [cm ³ /g]	ΔV_{ps} [%]	
KV2+	195	2,0	18,3	16,3	797	17,3	15,2	746	5,5
KV2++	303	2,2	19,9	17,7	820	17,0	14,8	687	15

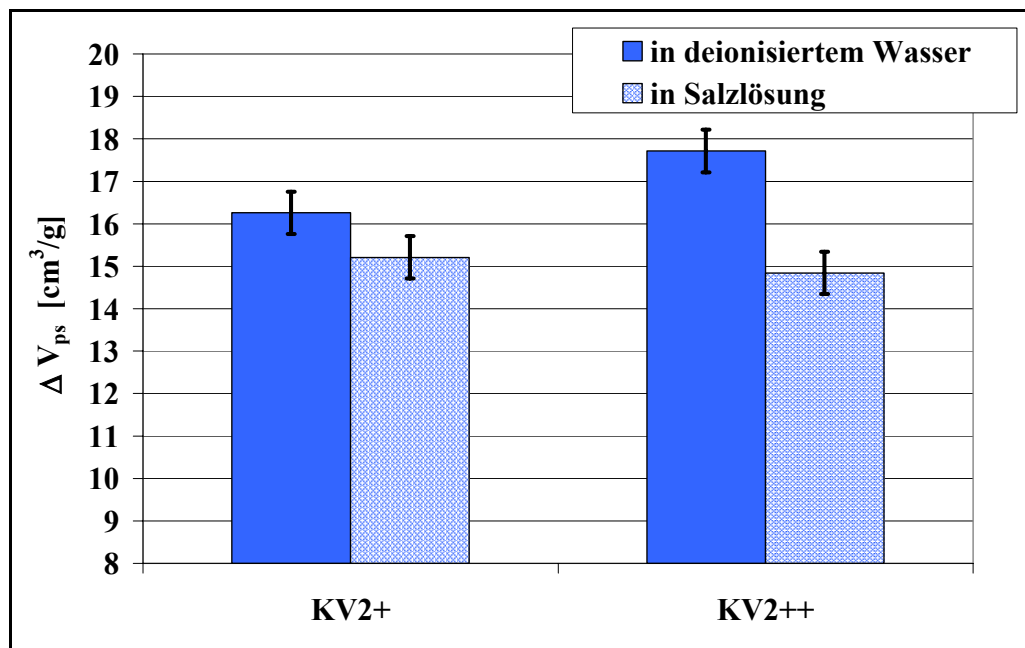


Abbildung 39: Änderungen des partiellen spezifischen Volumens der fragmentierten Stärke in Abhängigkeit von Ladungsstärke und Quellmedium

Die Quellung der fragmentierten Stärke nimmt mit steigender Ladungsstärke zu (Abbildung 39). Dies ist auf die stärkeren gegenseitig abstoßenden gleichnamigen Ladungen zurückzuführen. Das Netzwerk wird dadurch aufgeweitet.^[30]

Eine stärkere Abnahme der Quellung der Stärkefragmente durch die im Medium vorhandenen Salzionen ist bei der stark geladenen Stärke (KV2++) zu beobachten. Die Ladungen innerhalb der Stärke-Gele werden zum Teil durch die Salzionen abgeschirmt, so dass die elektrostatischen Abstoßungen der gleichnamigen Ladungen abnehmen, die Gele schrumpfen.^[30]

3.1.3 Verkleisterungs- und Retrogradationsverhalten

Das Verkleisterungs- und Retrogradationsverhalten der Suspensionen von verschiedenen fragmentierten Stärken mit Feststoffgehalten von 6, 12 und 15 % wurde mit Hilfe eines Brabender-Viskosimeters untersucht. Eine 6 %-ige Suspension von nativer Kartoffelstärke (NK) diente als Vergleichsprobe.

Die Viskosität der Vergleichsprobe verändert sich aufgrund der Verkleisterung und Retrogradation stark mit der Temperatur. Die fragmentierte Stärke verkleistert und retrogradiert dagegen auch bei höheren Feststoffgehalten nicht und ist deshalb thermisch stabiler (Abbildung 40).

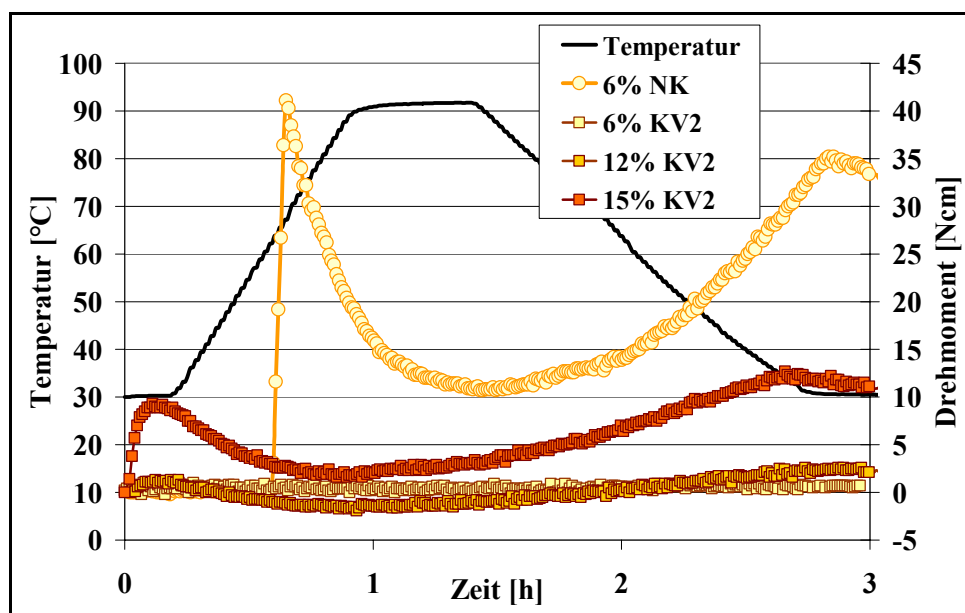


Abbildung 40: Rheogramm der Suspension einer nativen Kartoffelstärke (NK) und einer fragmentierten Kartoffelstärke (KV2: mittelstark vernetzt)

Dies beruht auf der chemischen Vernetzung und der Zerstörung der kristallinen Phase durch die Extrusion.

Verantwortlich für die Verringerung der Retrogradationstendenz von fragmentierter Stärke ist auch möglicherweise der Abbau von Amyloseketten, die durch mechanische Zerkleinerung gegenüber den verzweigten Amylopektinketten bevorzugt gespalten werden.^[117]

Die fragmentierte Stärke erhöht bei höherer Konzentration, zum größten Teil erst bei einer Konzentration von 15 %, aber die Suspensions-Viskosität und schon unterhalb der Kartoffelstärke-Verkleisterungstemperatur. Bei der niedrig vernetzten fragmentierten Kartoffelstärke ist die Viskositätszunahme schon bei einem Feststoffgehalt von 12 % zu verzeichnen (Abbildung 41). Sie ist also umso stärker, je höher die Stärkekonzentration ist.

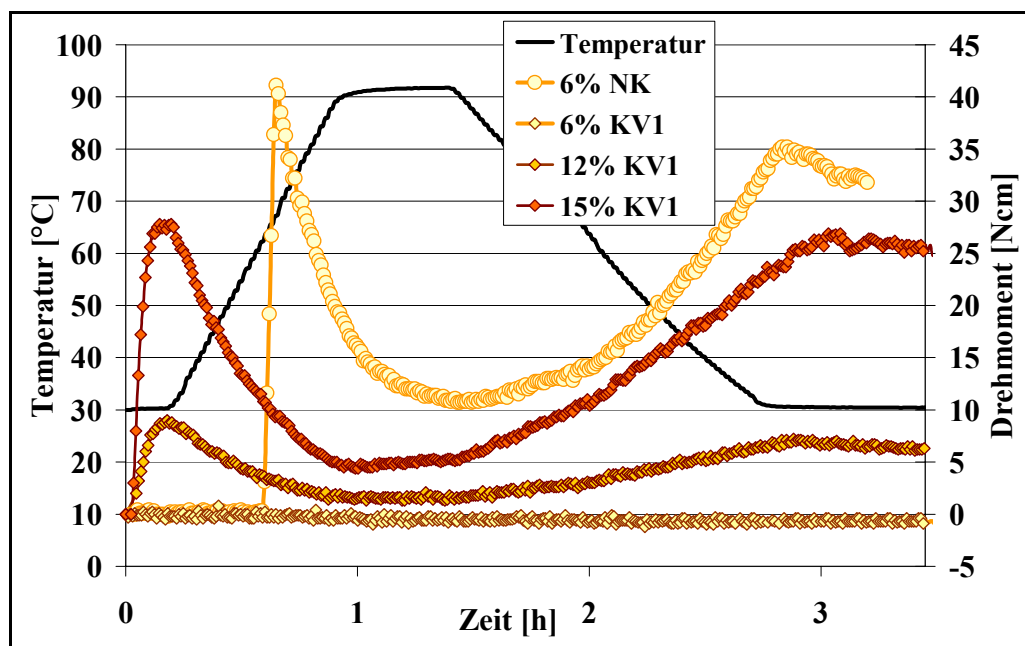


Abbildung 41: Rheogramm der Suspension einer niedrig vernetzten fragmentierten Kartoffelstärke (KV1) bei verschiedenen Feststoffgehalten

Dabei handelt es sich um einen interpartikulären Konzentrationseffekt und nicht wie bei der nativen Stärke um eine Verkleisterung. Die native Stärke kann ohnehin nur in niedrigerer Konzentration eingesetzt werden.

Diese Stärke zeigt bei den höheren Konzentrationen auch eine geringfügige Retrogradation, weil die Viskosität nach der Abkühlungsphase leicht niedriger als zuvor ist. Die Viskosität bleibt aber bei Konstanthaltung der Temperatur unverändert, wogegen die Viskosität der nativen Stärke weiter sinkt.

Für die Viskositätserhöhung ist die weitergehende Quellung der Stärkepartikel verantwortlich.^[118] Nach dem Einsteinschen Viskositätsgesetz sollte die Viskosität von Suspensionen annähernd kugelförmiger Partikel dem hydrodynamischen Volumen (dem Quellgrad) der Partikel proportional sein.^[119] Der Grad der Erhöhung kann deshalb von den Faktoren, die die Quellung der vernetzten Stärke beeinträchtigen, abhängen.

Die Suspensions-Viskosität einer fragmentierten Stärke nimmt dadurch mit geringerem Vernetzungsgrad und zunehmender Ladung zu (Abbildung 42).

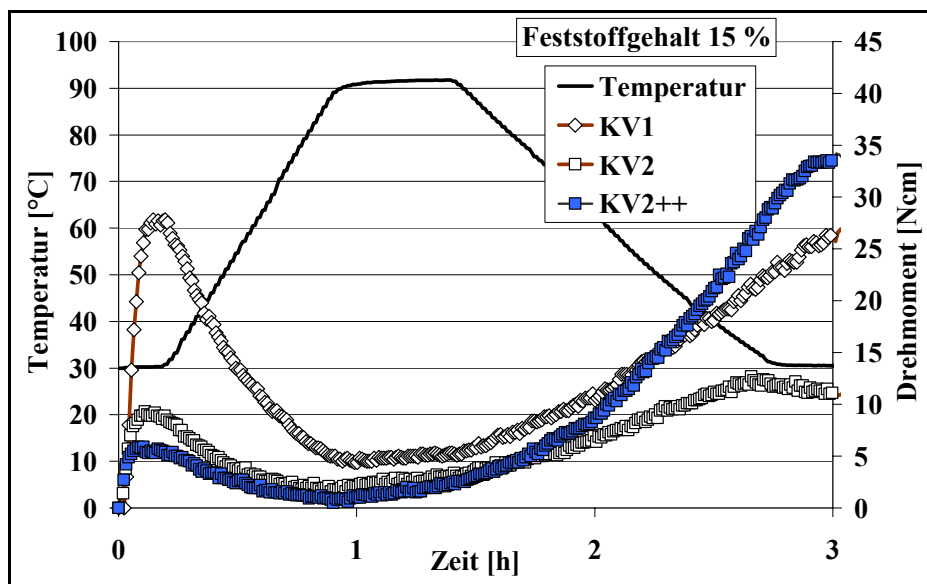


Abbildung 42: Einfluss des Vernetzungsgrads und der Ladung auf die Viskosität (KV1: niedrig vernetzt; KV2: mittelstark vernetzt; KV2++: stark kationisch, mittelstark vernetzt)

Das Vorhandensein der Neutralsalzionen im wässrigen Medium erniedrigt die Suspensions-Viskosität der fragmentierten Stärke, insbesondere bei der stark geladenen, indem sie die Quellung der Stärkepartikel teilweise unterdrückt (Abbildung 43). Dies zeigt den Polyelektrolyt-Einfluss der positiven Ladungen, die die Quellung der Partikel um so mehr erhöhen, je weniger sie durch die Neutralsalzionen abgeschirmt sind.

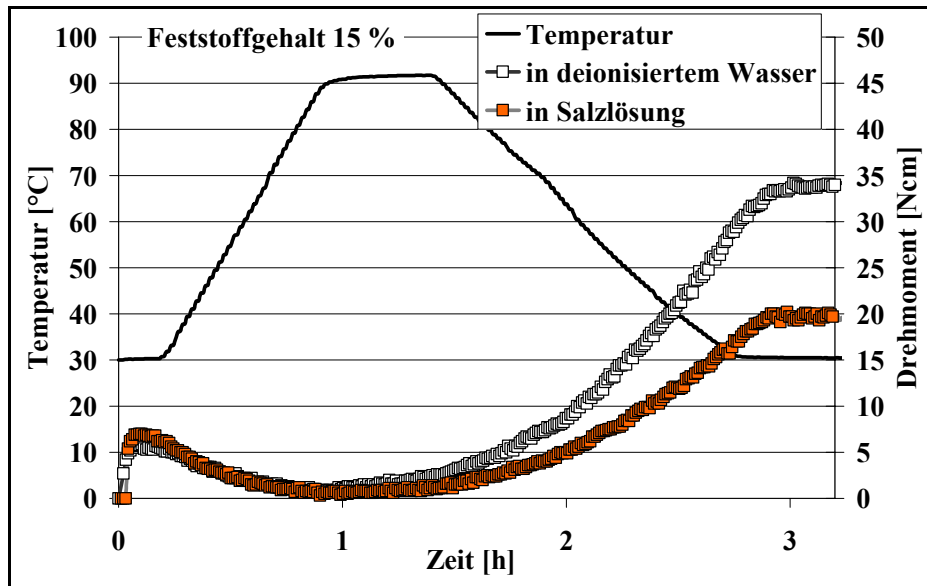


Abbildung 43: Viskosität einer Suspension einer fragmentierten Stärke (KV2++: stark kationisch, mittelstark vernetzt) in unterschiedlichem Medium (Salzlösung: 0,017 molare NaCl-Lösung)

3.2 Einfluss der fragmentierten Stärke auf Streichfarbeneigenschaften

Bei allen in dieser Arbeit hergestellten Streichfarben wurde als Pigment gemahlenes Calciumcarbonat (GCC) in Form einer Slurry mit dem Produktamen Hydrocarb 60 der Firma Omya verwendet. Auf die eingesetzte Menge des Pigments (Trockensubstanz) ist, wie in industriellen Rezepturen üblich, die Menge der restlichen Streichfarbenkomponenten bezogen. Zum Beispiel betrug der gesamte Bindemittelanteil in dieser Arbeit 11 Teile, d. h. 11 g Bindemittel in Bezug auf 100 g Pigment (Trockensubstanz).

Als Latexbinder wurde ein anionischer Latex auf Basis Polystyrol/Butadien (SB) verwendet.

Der pH-Wert der Streichfarben wurde immer mit Natronlauge (NaOH) auf 8,5 eingestellt.

Es wurde festgestellt, dass die fragmentierte Stärke als Bindemittel in Streichfarben ohne Vorkochen eingesetzt werden kann. Dafür muss eine genügend lange Quellzeit in Wasser nach der Zugabe gegeben sein.

In den folgenden Unterkapiteln wird auf den Einfluss der fragmentierten Stärke auf die wichtigen Streichfarben-Eigenschaften eingegangen, sowie versucht, den Einfluss der wichtigsten Wechselwirkungen zwischen den Streichfarben-Komponenten aufzuklären.

3.2.1 Einfluss auf die Streichfarben-Viskosität

Die Streichfarben-Viskosität wird von der fragmentierten Stärke stark beeinflusst (Abbildung 44). Sie liegt bei gleicher Einsatzmenge des Bindemittels zwischen löslicher Stärke und vollsynthetischem Latex.

Der Latexbinder selbst weist eine sehr geringe Viskosität auf und tritt nur wenig mit Pigmenten in Wechselwirkung,^[120] dadurch hat er auch einen sehr geringen Einfluss auf die Viskosität der Streichfarbe (Vergleich Abbildung 44, bei einem Bindemittelverhältnis von Latex:FRAS = 11:0). Mit zunehmendem Ersatz vom Latexbinder durch fragmentierte Stärke nimmt die Streichfarben-Viskosität zu und der erreichbare Streichfarben-Feststoffgehalt aufgrund der beeinträchtigten Verarbeitbarkeit ab.

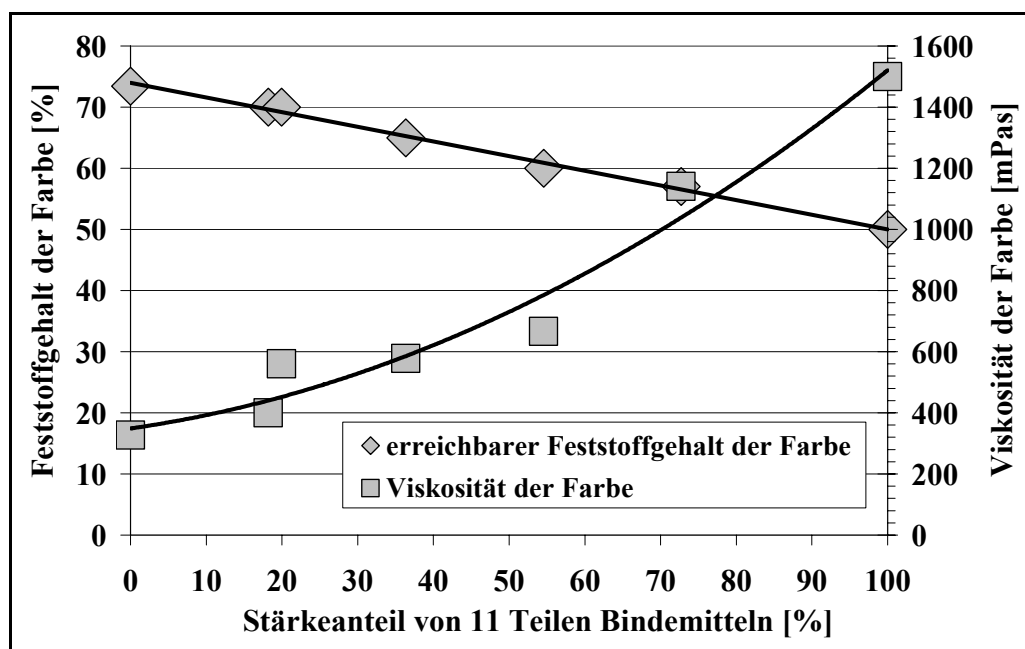


Abbildung 44: Wirkung vom teilweisen oder gänzlichen Ersatz vom Latexbinder durch fragmentierte Stärke (KV2: mittelstark vernetzt) auf Streichfarbenviskosität und -Feststoffgehalt (Bindemittelmenge insgesamt 11 Teile)

Die hohe Streichfarben-Viskosität ist einerseits auf die hohe Eigenviskosität der fragmentierten Stärke aufgrund der Erhöhung des hydrodynamischen Volumens und vorwiegend aber auf die stärkere Wechselwirkung zwischen den Stärkepartikeln und Pigmenten zurückzuführen.

Die Viskosität begrenzt den möglichen Streichfarben-Feststoffgehalt beim Einsatz von fragmentierter Stärke als Binder. Die Abbildung 45 stellt den höchst möglichen Feststoffgehalt solcher Streichfarbe oder jener der Vergleichsfarbe mit vollsynthetischem Latex dar. Letztere enthält CMC als Cobinder.

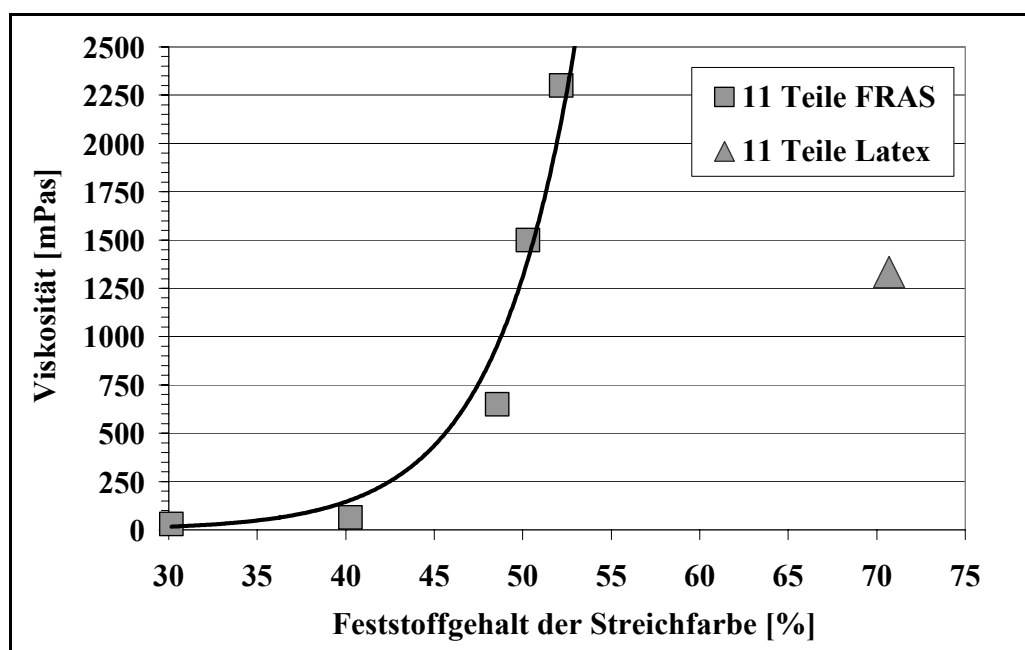


Abbildung 45: Der höchst mögliche Streichfarben-Feststoffgehalt mit fragmentierter Stärke als Binder (KV2: mittelstark vernetzt)

Bei Feststoffgehalten über 50 % steigt die Streichfarben-Viskosität sprunghaft an, während sich die Vergleichsfarbe mit Latexbinder selbst bei einem Feststoffgehalt von 70 % noch durch eine relativ niedrige Viskosität auszeichnet.

Der starke Anstieg wird auch von der Mooney-Gleichung beschrieben (Gleichung 6). Daraus ist abzuleiten, dass die Volumenkonzentration der maximalen Packungsdichte hier einem Feststoffgehalt von ca. 55 % entspricht.

Als Binder erhöht die fragmentierte Stärke die Streichfarben-Viskosität zu stark und erlaubt dadurch nur die Herstellung einer Streichfarbe mit niedrigerem Feststoffgehalt.

Durch noch stärkere chemische Vernetzung könnte die starke Quellung der Stärkepartikel vermindert werden und auch somit die Streichfarben-Viskosität. Dafür werden aber größere Primärteilchen-Aggregate erhalten, die wiederum die Streichfarben-Viskosität erhöhen kann.

In dieser Hinsicht kann mit der hydroxypropylierten fragmentierten Stärke aufgrund der etwas geringeren Hydrophilie eine relativ niedrig viskosere Streichfarbe erhalten werden, wobei die Streichfarbe aber ein geringeres Wasserrückhaltevermögen zeigt. Darauf wird später zurückgekommen.

Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich auf den Einsatz von fragmentierter Stärke als Cobinder. Als Vergleich dazu diente eine Streichfarbe mit 11 Teilen Latexbinder und 0,5 Teilen CMC, deren Feststoffgehalt auf das Niveau der Testfarben eingestellt wurde.

3.2.2 Einfluss auf die Streichfarben-Struktur

Die in Streichfarbe gebildete Struktur („wet coating structure“) kann sich direkt auf die Strichstruktur („dry coating structure“) auswirken. Sie kann auch Hinweise über die Wechselwirkungen zwischen den Streichfarben-Komponenten geben.

Eine indirekte Information über den Einfluss von fragmentierter Stärke auf die Struktur-Bildung in Streichfarben wurde über den Zentrifugationsversuch, die Aufnahme von Fließkurven und die Bestimmung der Immobilisierungszeit erhalten.

3.2.2.1 Packungsdichte

Die Packungsdichte der nassen Strichschicht wurde über Zentrifugationsversuche bestimmt. Die aus unterschiedlichen Formulierungen hergestellten Streichfarben wurden bei gleichem Feststoffgehalt zentrifugiert. Das erhaltene Sedimentvolumen ist in Abbildung 46 zusammengefasst. Die Abkürzung T steht hier für Teile.

In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass Latexbinder (oder CMC) allein zum Packungsvolumen der Feststoffe praktisch nichts beiträgt. Gegenüber dem Sedimentvolumen einer reinen Pigmentslurry (GCC) verringert Latexbinder das Volumen und verdichtet somit die Packung. Die Farbe des Überstands war milchig. Dies zeigt, dass nur ein Teil der Latexpartikel die Zwischenräume der Pigment-Packung füllt. Die

Teil der Latexpartikel die Zwischenräume der Pigment-Packung füllt. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten ist also gering.

In Kombination mit CMC, die offensichtlich die Latexpartikel an das Pigment bindet, wird ein klarer Überstand und ein leicht erhöhtes Sedimentvolumen erhalten.

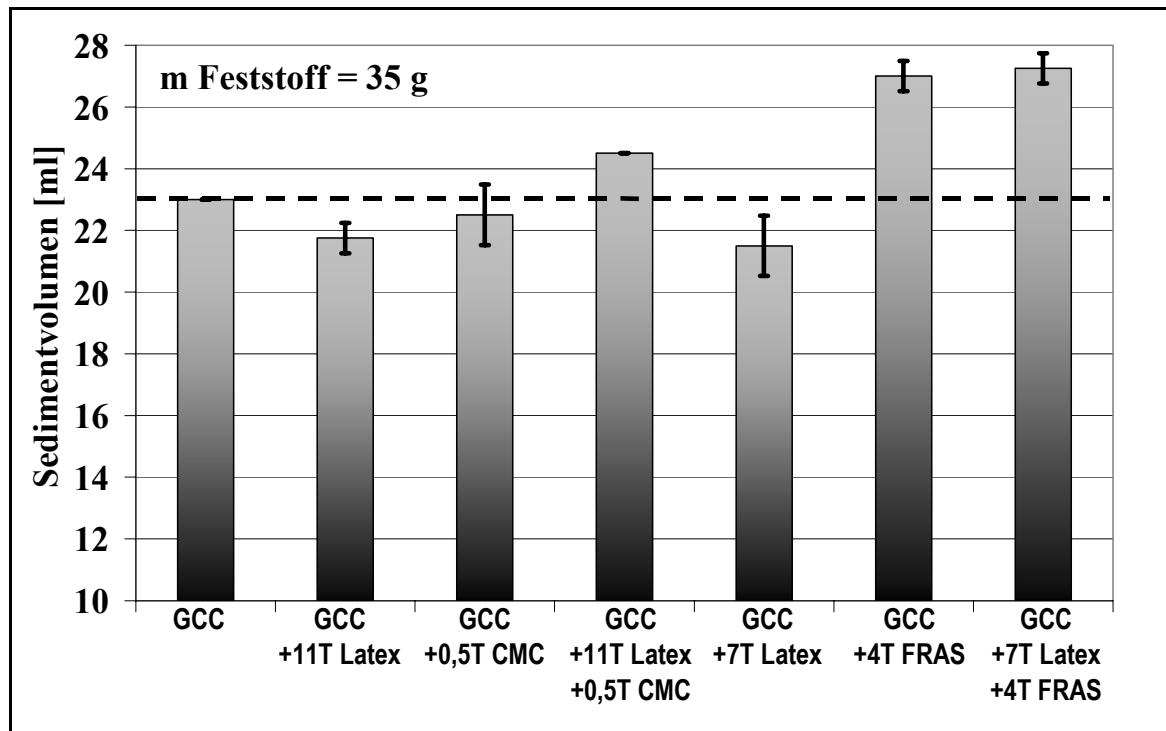


Abbildung 46: Sedimentvolumen der Streichfarben unterschiedlicher Formulierungen bei gleicher Feststoffmenge (T: Teile)

Die fragmentierte Stärke kann allein die Pigment-Packung deutlich beeinflussen, indem sie die Packung voluminöser macht. Sie lockert die Pigment-Packung, weil sie einerseits selbst ein voluminöses Gel ist und sie andererseits mit den Pigmenten lockere, voluminöse Aggregate bildet. Letztere stellte auch Nagel in seiner Arbeit fest.^[121]

Im Vergleich zu Latexpartikeln zeigt die fragmentierte Stärke also eine stärkere Wechselwirkung mit den Pigmenten. Dies belegen die mikroskopischen Aufnahmen, die in Abbildung 47 und Abbildung 48 dargestellt sind.

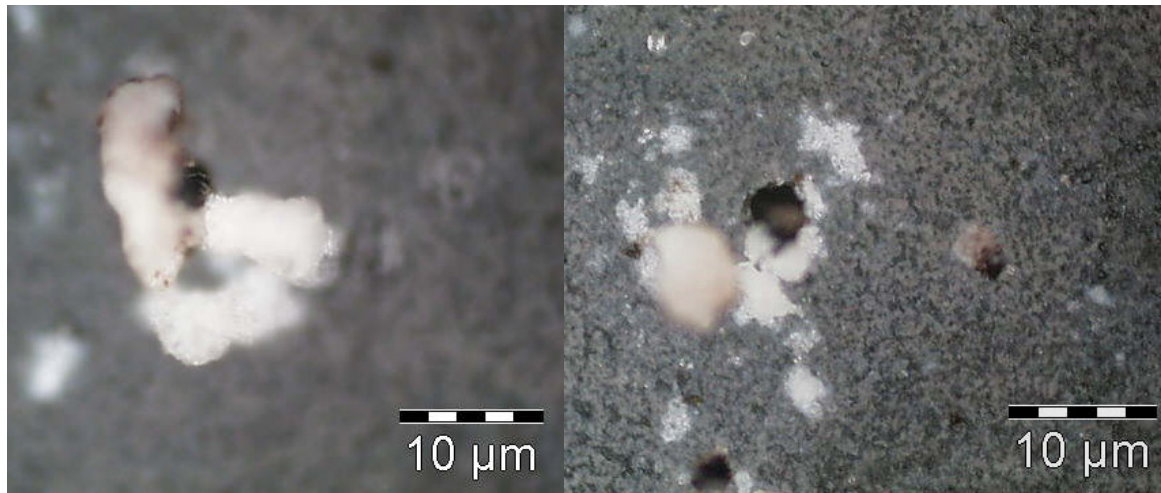


Abbildung 47: Aggregate von fragmentierter Stärke mit Pigmenten (Stärkepartikel sind mit Iod blau gefärbt)

In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Stärkepartikel von den Pigmenten „umhüllt“ sind.

Aus solchen kleinen Aggregaten als Bausteine entstehen große Aggregate, die als Beispiel in Abbildung 48 dargestellt sind.

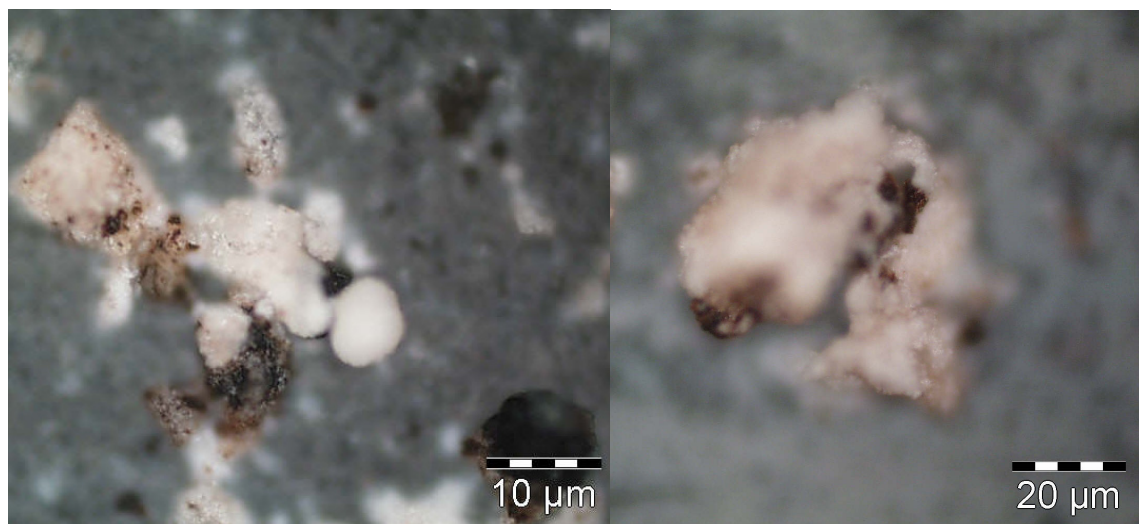


Abbildung 48: Große Aggregate von fragmentierter Stärke mit Pigmenten (Stärkepartikel sind mit Iod blau gefärbt)

Zudem ist die fragmentierte Stärke auch in der Lage, die Latexpartikel in höherem Maß in die Packung einzubauen. Dies zeigt die geringere Menge an Latex im Überstand der zentrifugierten Streichfarbe, wie in Abbildung 49 zu erkennen ist.

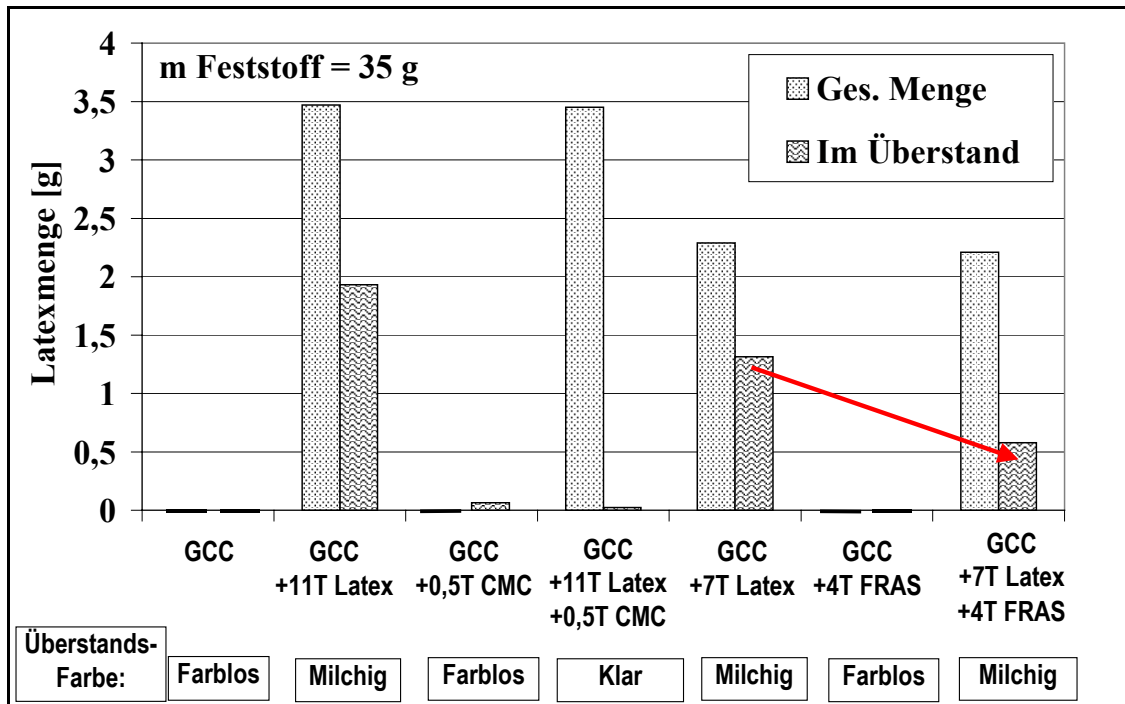


Abbildung 49: Latexmenge sowie die Farbe des Überstands abhängig von der Formulierung (T: Teile)

Die Menge an Latex im wässrigen Überstand wurde mit Hilfe eines Elementar-Analyse-Messgeräts („high-TOC“: Total Organic Carbon) quantifiziert, das den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff in wässrigen Proben bestimmen kann. Hierfür wurde eine Eichgerade von Latex in verschiedenen Konzentrationen aufgenommen (Abbildung 50).

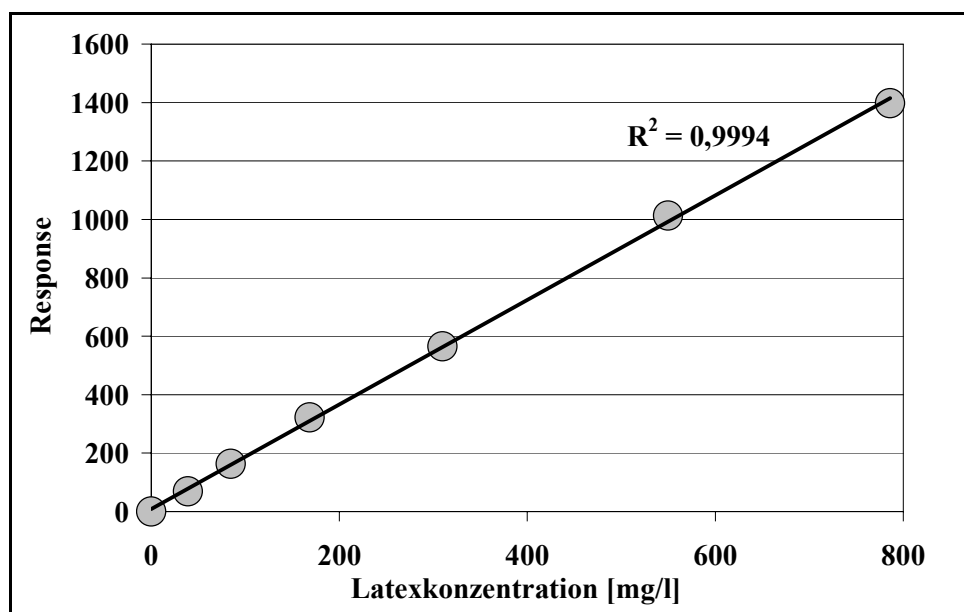


Abbildung 50: Eichgerade zur Bestimmung der Latexmenge im Überstand

Die Menge der in die Pigment-Packung eingebauten Latexpartikel ist in Abbildung 51 dargestellt.

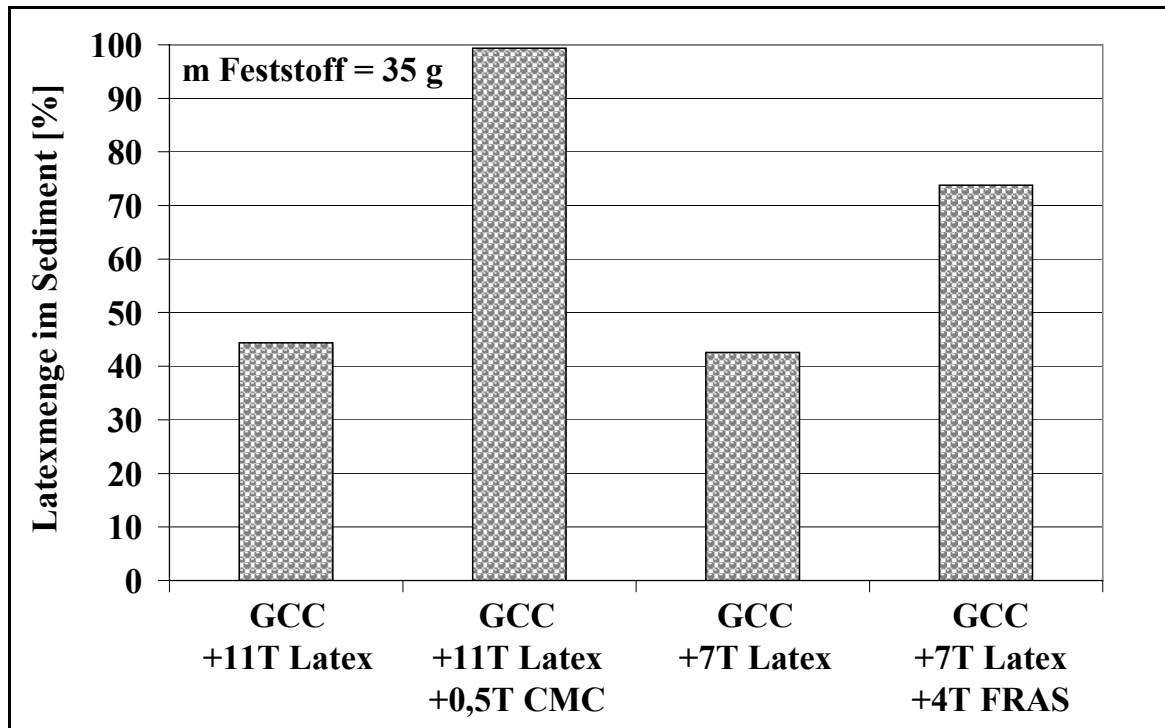


Abbildung 51: Latexmenge in Pigment-Packung (T: Teile)

Ohne Cobinder werden nur ca. 40 % der Gesamtmenge des eingesetzten Latexbinders in die Pigmentpackung eingebaut. Diese Menge wird durch Einsatz von fragmentierter Stärke um ca. 30 % auf 70 % erhöht. Mit CMC als Cobinder werden aber fast alle Latexpartikel in die Pigmentpackung eingebaut, obwohl deren Einsatzmenge wesentlich geringer ist als jene der fragmentierten Stärke und mehr Latex in der Streichfarbe vorhanden ist.

3.2.2.1.1 Einfluss der Bindemittel-Menge und der Menge an fragmentierter Stärke

Wie in Abbildung 52 dargestellt ist, beeinflusst die gesamte Menge an Bindemittel das Sedimentvolumen nur, wenn fragmentierte Stärke in Streichfarben vorhanden ist. Mit zunehmendem Binderanteil erhöht sich das Sedimentvolumen und zwar umso stärker, je höher der Anteil an fragmentierter Stärke ist.

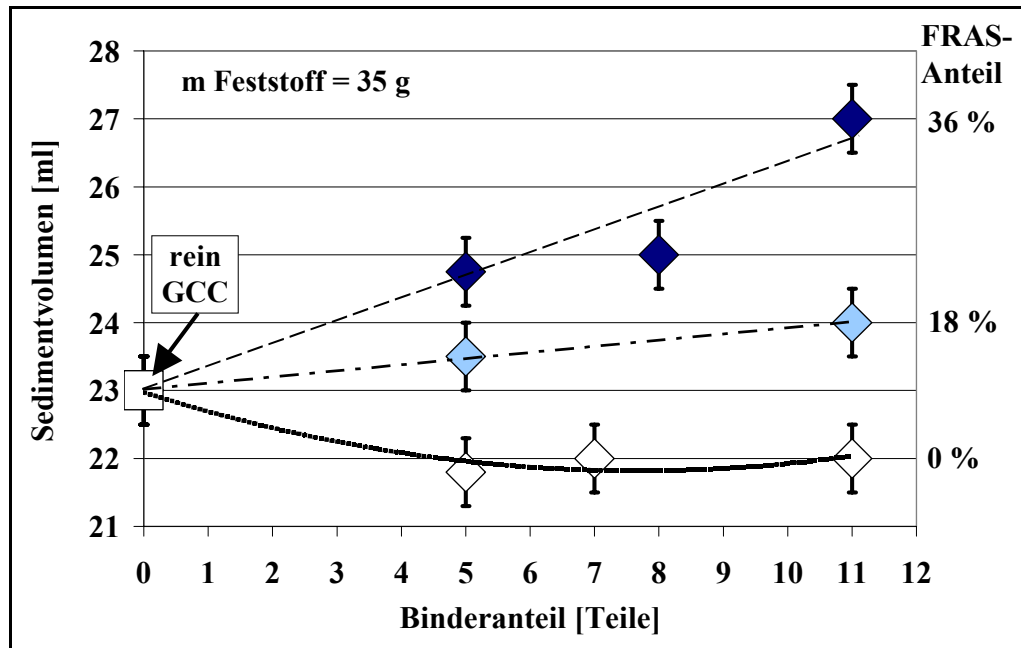


Abbildung 52: Sedimentvolumen in Abhängigkeit vom Binder- bzw. FRAS-Anteil

3.2.2.1.2 Einfluss des Vernetzungsgrads der fragmentierten Stärke

In Abbildung 53 ist die Abhängigkeit des Sedimentvolumens vom Vernetzungsgrad der fragmentierten Stärke dargestellt.

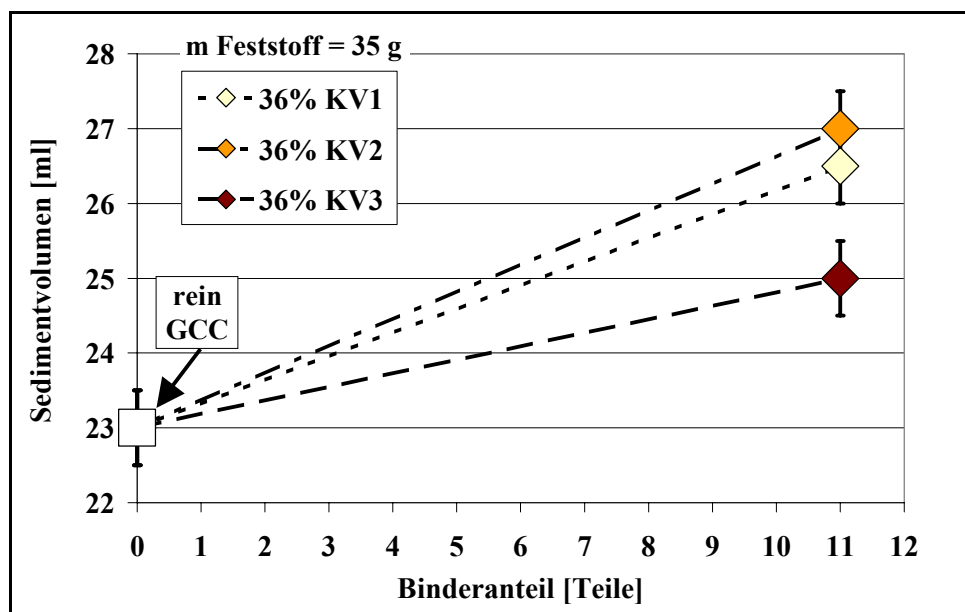


Abbildung 53: Sedimentvolumen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad der fragmentierten Stärke (KV1: niedrig vernetzt; KV2: mittelstark vernetzt; KV3: hoch vernetzt)

Es ist zu sehen, dass das Sedimentvolumen tendenziell mit höherer Vernetzung aufgrund geringerer Quellung abnimmt. Die Zunahme des Sedimentvolumens hängt also auch von den Faktoren ab, die die Quellung der Stärkepartikel und dadurch den Grad der Spacer-Wirkung beeinflussen. Unter Spacer-Wirkung ist die spezifische Wirkung von fragmentierter Stärke als Abstandhalter in der Pigment-Packung zu verstehen.

3.2.2.2 Scherstabilität

Die Wechselwirkung zwischen fragmentierter Stärke und den Pigmenten spiegelt sich in der Fließkurve wider (Abbildung 54).

Die im Ruhezustand gebildeten Aggregate werden durch Scherung wieder zerstört, so dass die Streichfarben-Viskosität abnimmt. Eine solche Streichfarbe ist strukturviskos.

In Streichfarben mit fragmentierter Stärke werden im Vergleich zu der Referenzfarbe relativ scherstabile Aggregate gebildet. Diese Streichfarbe zeichnet sich unter intensiver Scherung durch eine höhere Viskosität aus.

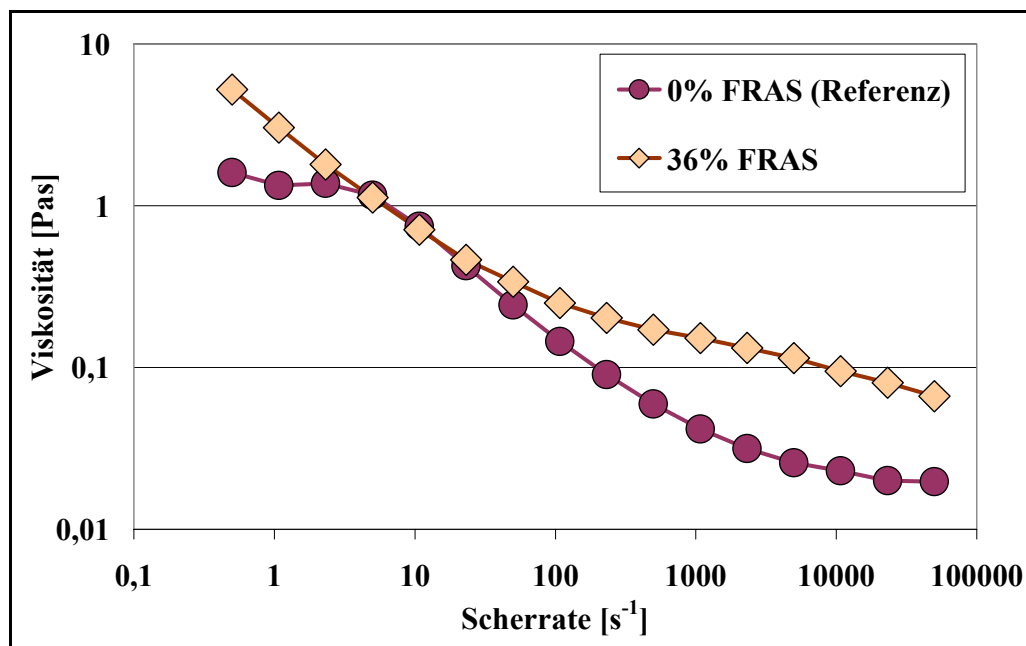


Abbildung 54: Fließkurve der Streichfarbe ohne oder mit fragmentierter Stärke als Cobinder

Die Referenzfarbe fällt dagegen im mittleren Scherbereich durch eine relative Erhöhung der Viskosität auf, so dass hier kein Unterschied zwischen den Streichfarben festgestellt

wird. Diese reproduzierbare Scheranomalie deutet darauf hin, dass sich auch in der Latexformulierung größere Aggregate mit einer entsprechend kleinen Rotationsdiffusionskonstante bilden können, die aber durch intensivere Scherung wieder zerstört werden. Hier kommt der Gleit-Effekt von CMC zum Tragen. Durch intensive Scherung können sich die CMC-Moleküle mit der Strömung linienförmig ausrichten, wie in Abbildung 55 schematisch dargestellt ist. Dagegen bleiben die vernetzten Stärkepartikel unter derselben Bedingung sperrig, weil die herrschenden Scherkräfte nicht ausreichen, die chemische Vernetzung von Stärkepartikeln aufzubrechen.^[122] Dadurch ist die Vergleichsfarbe niedrigerviskos.^[123]

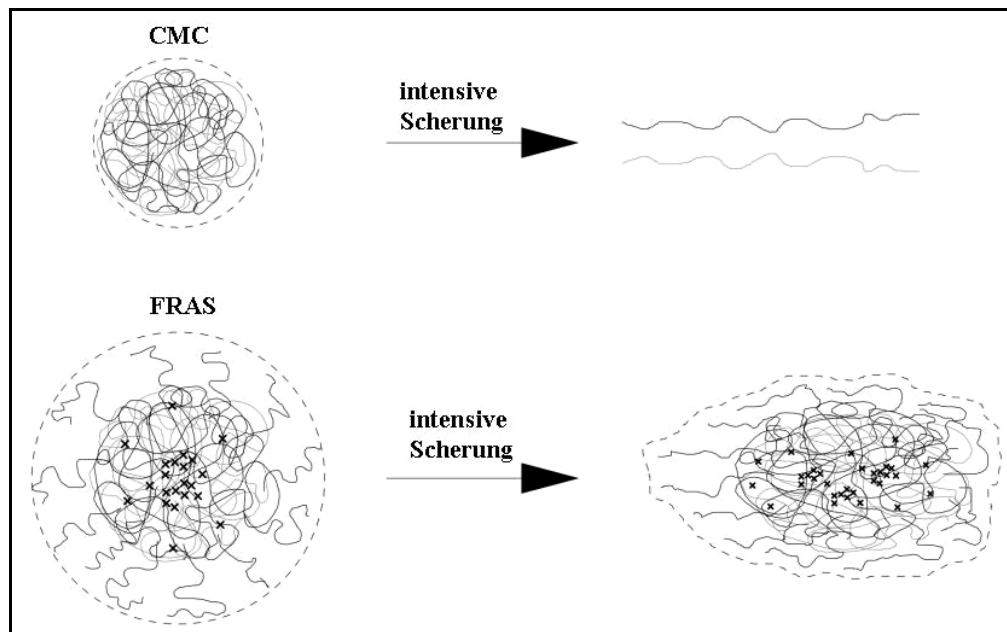


Abbildung 55: Schematische Darstellung des Effekts von intensiver Scherung auf CMC bzw. auf Stärkefragmente

Durch Bestimmung der Thixotropie lässt sich die Scher-Stabilität einer Struktur ebenfalls erkennen. Der Grad an Thixotropie, der durch die Fläche zwischen den aufsteigenden und absteigenden Fließkurven-Ästen charakterisiert wird, dient als Maß für die Zerstörung der vorhandenen Strukturen in Streichfarben bzw. für die dafür benötigte Energie.^[98]

Die Abbildung 56 stellt die Thixotropie der Streichfarben dar.

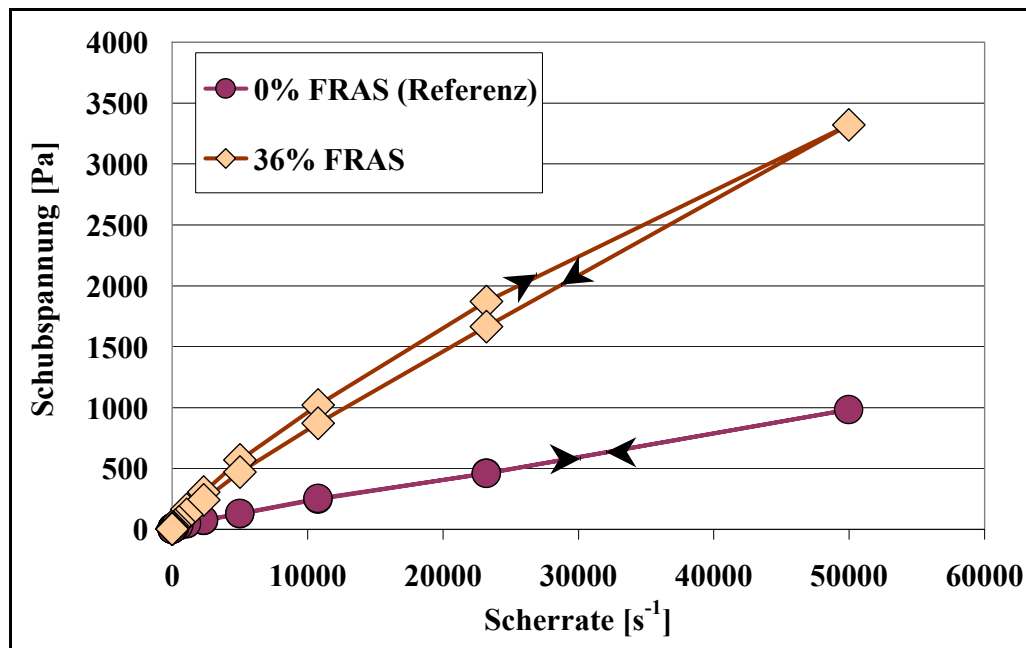


Abbildung 56: Thixotropie der Streichfarben ohne und mit fragmentierter Stärke als Cobinder

Die Fließkurve der Vergleichsfarbe zeigt keinen Unterschied zwischen Anstiegs- und Abstiegskurve. Offensichtlich wird nur sehr geringe Energie zur Zerstörung der in der Vergleichsfarbe entstandenen, scherlabilen größeren Aggregate gebraucht.

Hier ist die höhere Scherstabilität der durch fragmentierte Stärke gebildeten Streichfarben-Struktur deutlich zu erkennen.

Wie in Kapitel 3.2.1 schon angedeutet wurde, kann die Viskosität der stärkehaltigen Streichfarben verringert werden, indem man eine hydrophobere fragmentierte Stärke, wie ein Hydroxypropyl-Derivat, einsetzt. In Abbildung 57 ist die Fließkurve solcher Streichfarbe gegenüber jener der Streichfarbe mit nicht veretherter fragmentierter Stärke dargestellt.

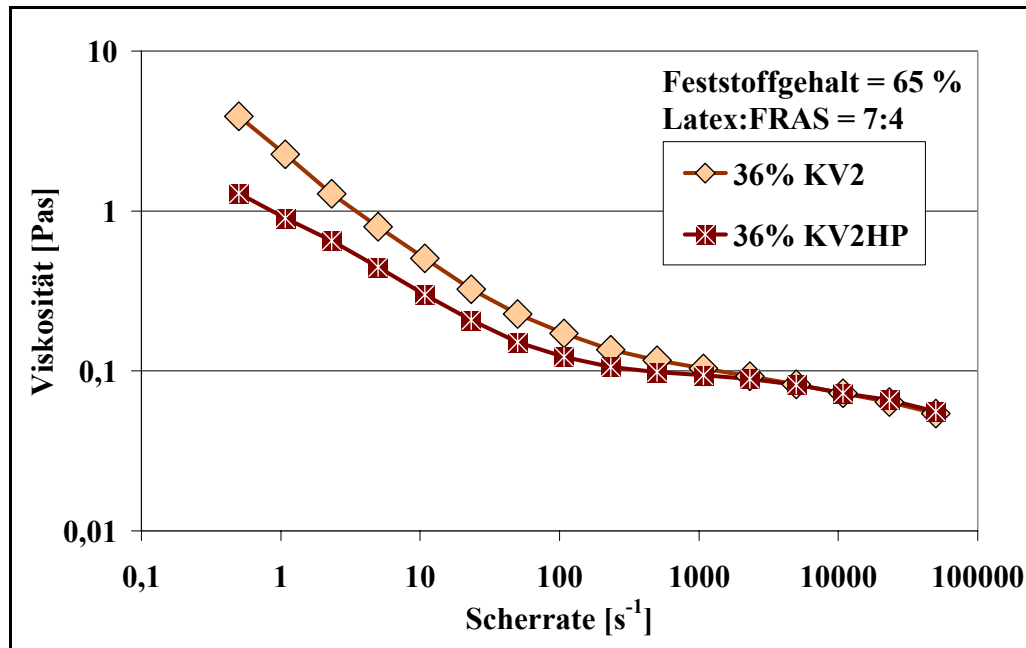


Abbildung 57: Fließkurve der Streichfarben mit fragmentierter Stärke als Cobinder (KV2: mittelstark vernetzt; KV2HP: Hydroxypropyl-Derivat, mittelstark vernetzt)

Im niedrigen bis mittleren Scherratenbereich ist die Streichfarbe mit hydroxypropylierter Stärke (KV2HP) bei gleichem Feststoffgehalt weniger viskos als jene mit unmodifizierter Stärke (KV2). Dies ist auf die geringere Quellung der hydroxypropylierten Stärke aufgrund der hydrophoberen Gruppen zurückzuführen, wodurch eine solche Stärke ein geringeres hydrodynamisches Volumen hat.

Die weniger stark ausgeprägte Strukturviskosität lässt darauf schließen, dass die Bildung sperriger, scherlabiler Aggregate weniger stark ausgeprägt ist als bei der nicht veretherten Stärke.

Im höheren Scherratenbereich ist aber kein signifikanter Viskositätsunterschied als Folge der Stärke-Modifizierung festzustellen. Bei beiden Stärken werden die gebildeten sperrigen Aggregate durch intensive Scherung zerstört.

3.2.2.3 Porosität

Die Spacer-Wirkung der fragmentierten Stärke spiegelt sich in der Porosität der gebildeten nassen Strichschicht wider und weiterhin in einer poröseren Strichstruktur („dry coating structure“, Kapitel 3.3.2).

Dass die Feststoffkomponenten der Streichfarbe mit fragmentierter Stärke darin eine porösere, aber mechanisch relativ stabile Struktur ausbilden, zeigt die kurze Immobilisierungszeit einer solchen Streichfarbe, die aber gleichzeitig ein hohes Wasserrückhaltevermögen aufweist. In Abbildung 58 ist die Immobilisierungszeit der Streichfarben zusammengestellt. Das Wasserrückhaltevermögen wird im nächsten Kapitel behandelt.

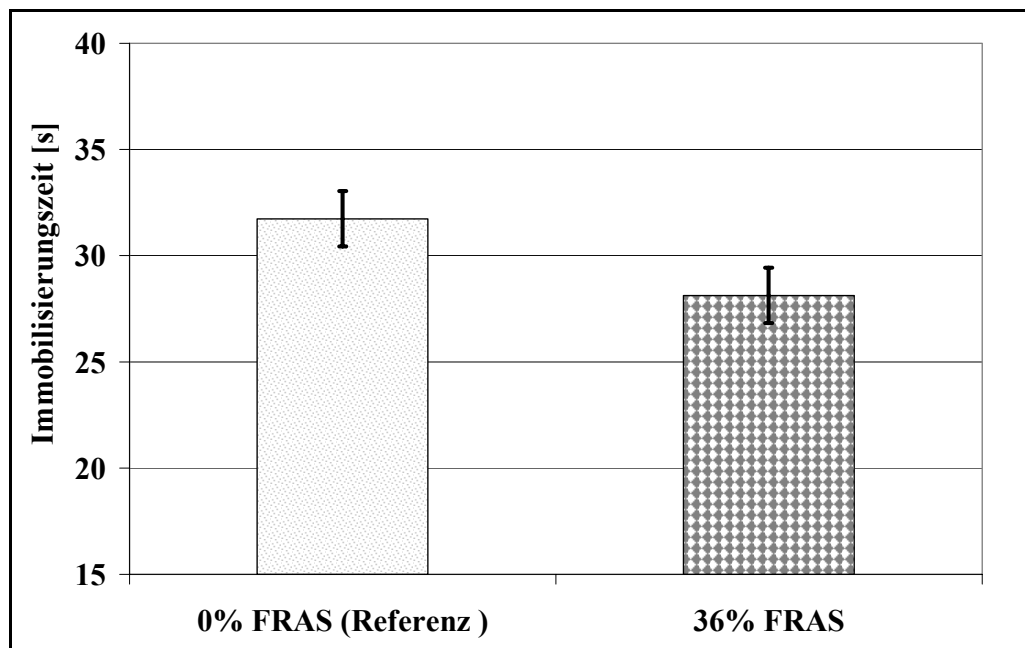


Abbildung 58: Immobilisierungszeit der Streichfarben

Die Referenzfarbe verhält sich im Vergleich dazu vollkommen anders. Sie zeigt eine lange Immobilisierungszeit und ein geringes Wasserrückhaltevermögen. Dies beruht offensichtlich darauf, dass der synthetische Latex einerseits nicht in der Lage ist, Wasser zu speichern, andererseits aber auch infolge seiner geringen Affinität zum Pigment keine stabilen sperrigen Strukturen aufbaut.

3.2.3 Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen

Das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe wurde bestimmt, indem der Wasserverlust der Streichfarbe gravimetrisch gemessen wurde. Es ist dem Wasserverlust umgekehrt proportional.

Die Abbildung 59 stellt den Wasserverlust der Vergleichsfarbe (ohne fragmentierte Stärke) und der Testfarben mit 4 Teilen (= 36 %) fragmentierter Stärke als Cobinder dar. Die

fragmentierte Stärke ist in der Lage, der Streichfarbe aufgrund der starken Hydrophilie und Quellung ein höheres Wasserrückhaltevermögen zu verleihen. Gegenüber der Vergleichsfarbe verliert eine solche Streichfarbe dadurch weniger Wasser.

Das in der Streichfarbe zurückgehaltene Wasser wird sowohl in den Stärke-Gelen selbst als auch in den Poren der nassen Strichschicht gespeichert.

Durch ihr besseres Wasserrückhaltevermögen kann sich die fragmentierte Stärke positiv auf einen störungsfreien Streichprozess und eine bessere (konstante) Qualität des gestrichenen Papiers auswirken (Kapitel 2.5.1.2).

Die Fähigkeit der fragmentierten Stärke, das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe zu erhöhen, hängt somit direkt und indirekt mit dem Vernetzungsgrad zusammen.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, nimmt der Wasserverlust der Streichfarbe mit stärkerer Vernetzung der Stärkepartikel zu. Die dichter vernetzten Partikel können einerseits selbst weniger Wasser speichern, andererseits sind sie kompakter und wirken weniger stark als Spacer (Vergleich auch Abbildung 38).

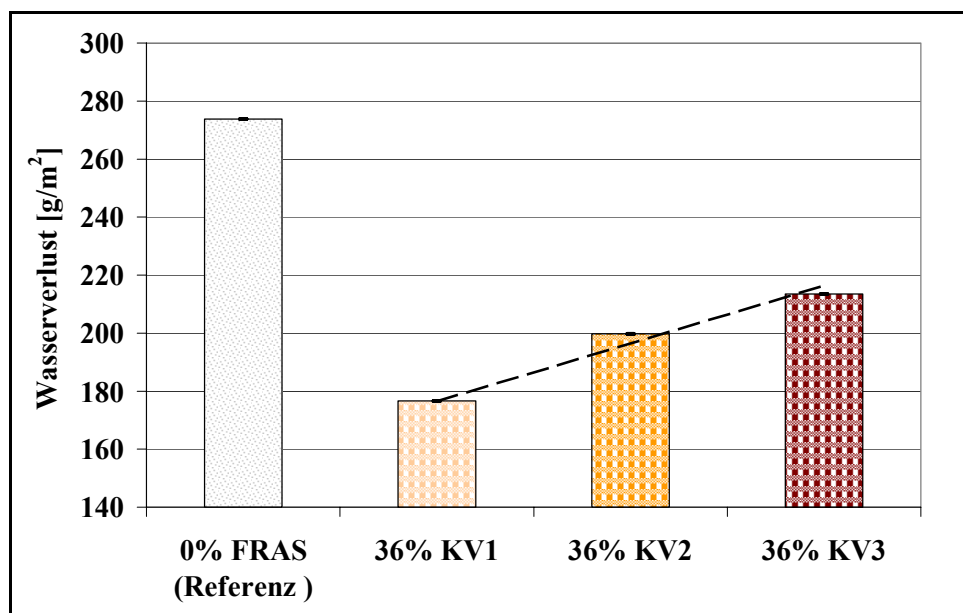


Abbildung 59: Wasserverlust der Streichfarben ohne und mit fragmentierter Stärke als Cobinder (KV1: niedrig vernetzt; KV2: mittelstark vernetzt; KV3: hoch vernetzt)

Durch die hydrophoberen Gruppen bei den Hydroxypropylderivaten führt die entsprechende fragmentierte Stärke bei gleichem Vernetzungsgrad zu einem geringeren

Wasserrückhaltevermögen, das aber noch oberhalb des Werts der Vergleichsfarbe liegt. Dies ist in Abbildung 60 dargestellt.

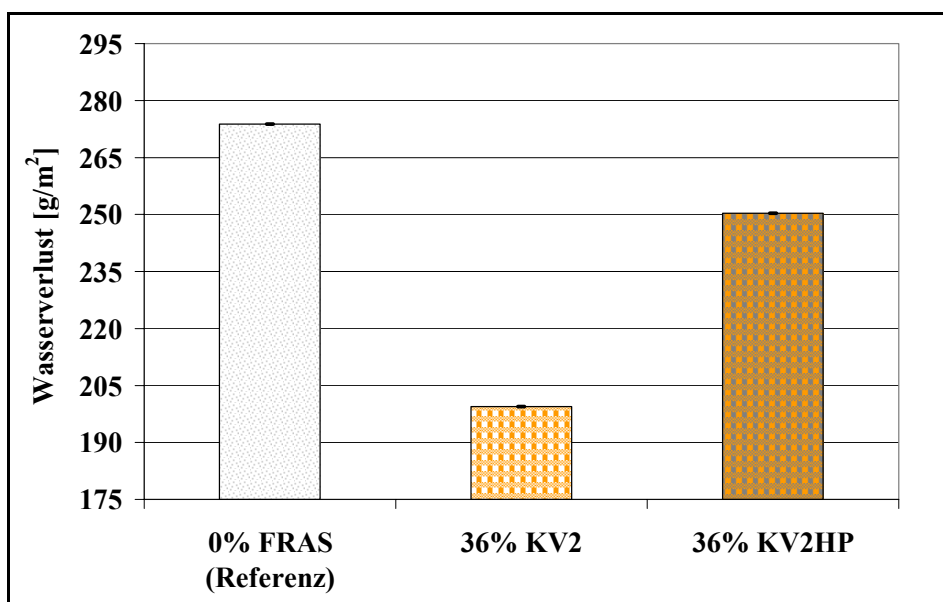


Abbildung 60: Wasserverlust der Streichfarbe mit einer hydroxypropylierten fragmentierten Stärke (KV2HP)

Mit fragmentierter Reisstärke als Cobinder wird ein noch höheres Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe erhalten. Der Vergleich zur Referenzfarbe sowie zur Streichfarbe mit fragmentierter Kartoffelstärke ist in Abbildung 61 dargestellt.

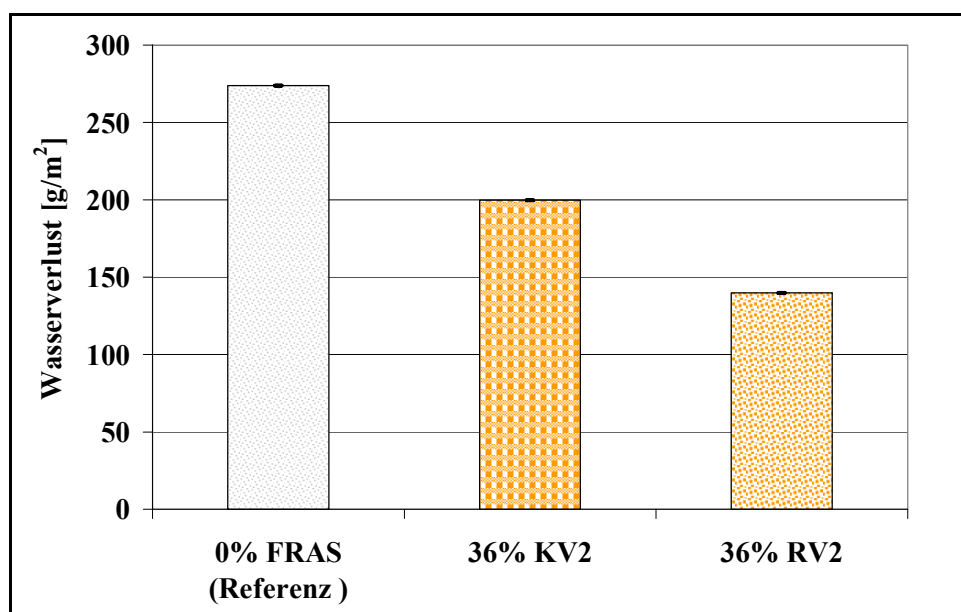


Abbildung 61: Wasserverlust der Streichfarben im Zusammenhang mit Rohstoffquellen fragmentierter Stärke

Die beobachteten Unterschiede hängen sicher mit der Struktur der ursprünglichen Stärkekörner zusammen. Die Reisstärke weist kleinere, kompaktere und festere Körner auf als die Kartoffelstärke. Bei der mechanischen Fragmentierung entstehen kleine Partikel mit einer Hydrogel-Oberfläche. Die Risszonen, die später die Oberfläche der Fragmentpartikel bilden, dürften bei Reisstärke stärker denaturiert sein, womit eine aktivere Oberfläche entsteht, die mehr Wasser aufnimmt, stärker quillt, höher viskos ist und auch zu vermehrter Pigmentaggregation führt.

3.3 Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Eigenschaften gestrichener Papiere

Streichrohpapiere wurden mit einem Labor-Rakelauftragsgerät beschichtet. Die flächenbezogene Trocken-Auftragsmasse betrug etwa 10 g/m^2 , wenn nicht anders erwähnt.

Die gestrichenen Papiere wurden anhand der Dicke, Porosität, Rauigkeit, optischen Eigenschaften und Bedruckbarkeit charakterisiert, um den Einfluss von fragmentierter Stärke auf die Strichstruktur („dry coating structure“) zu beurteilen.

3.3.1 Einfluss auf die Papierdicke

Das gestrichene Papier mit fragmentierter Stärke ist gegenüber der Referenz bei gleicher Auftragsmasse dicker, wie in Abbildung 62 zu erkennen ist. Die fragmentierte Stärke erhöht das Volumen des Strichs, indem sie die Strichstruktur in ähnlicher Weise lockert wie bei der Packung der nassen Strichschicht („wet coating structure“).

Die Volumenerhöhung des Strichs ist auf die Quellung der fragmentierten Stärke zurückzuführen. An den voluminösen Stärke-Gelen lagern sich die Pigmentpartikel mit intensiver Wechselwirkung und damit einer festeren Bindung an.

In der Abbildung ist auch zu sehen, dass die Strichvolumen-Erhöhung mit steigendem Vernetzungsgrad der Stärkepartikel abnimmt, weil die stärkere Vernetzung den Quellgrad und dadurch der Spacer-Wirkung der Stärkepartikel entgegenwirkt.

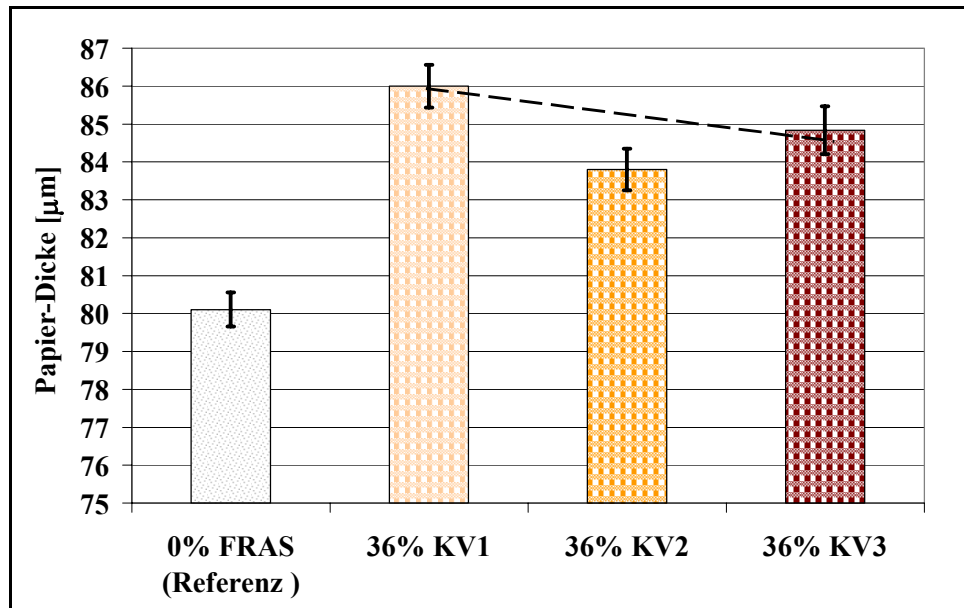


Abbildung 62: Erhöhung der Papierdicke durch fragmentierte Stärke (KV1: niedrig vernetzt; KV2: mittelstark vernetzt; KV3: hoch vernetzt)

Es wurde festgestellt, dass tendenziell kleinere Stärkepartikel zu einer geringeren Spacer-Wirkung führen. So wurde zum Beispiel beim Einsatz von „gekochter“ fragmentierter Stärke eine geringere Strichvolumen-Erhöhung erhalten, wie in Abbildung 63 dargestellt ist.

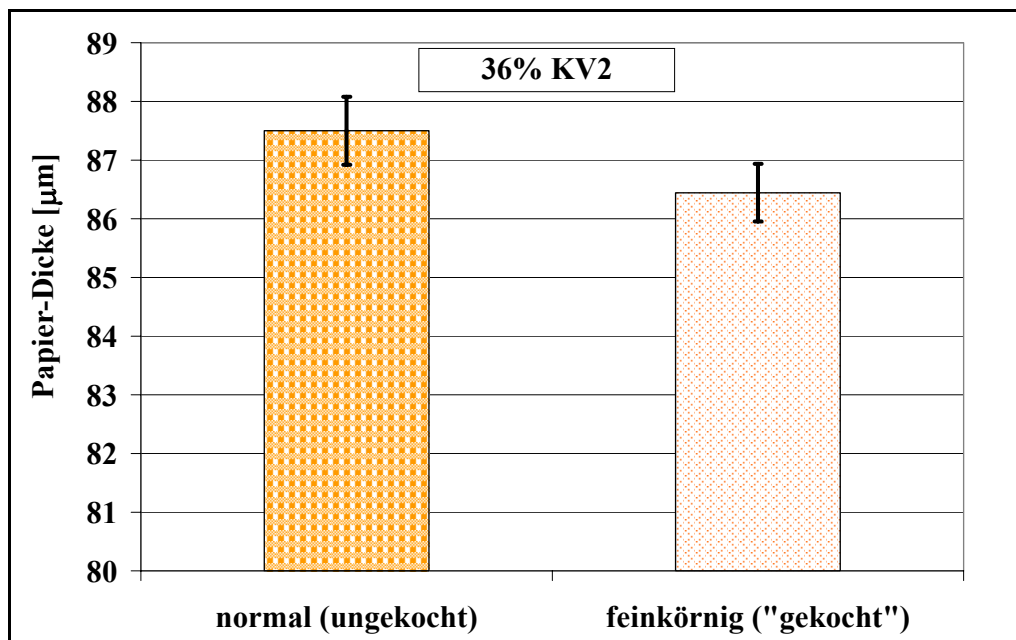


Abbildung 63: Dicke der gestrichenen Papiere mit ungekochter und „gekochter“ fragmentierter Stärke als Cobinder (Trocken-Auftragsmasse: 12 g/m²)

Das „Kochen“ der fragmentierten Stärke bewirkt keine Verkleisterung, sondern nur einen intensivierten Zerfall der Sekundär- in die feineren Primärpartikel. Die „gekochte“ fragmentierte Stärke ist damit feinteiliger als die kalt hergestellte Dispersion.

Die damit zusammenhängenden Papier-Eigenschaften (wie Porosität und Rauigkeit) können dadurch ebenfalls beeinflusst werden.

3.3.2 Einfluss auf die Porosität

Die lockere Struktur zeigt die höhere Porosität der gestrichenen Papiere mit fragmentierter Stärke gegenüber der Referenz (Abbildung 62).

Auch wird die Porosität des Strichs vom Vernetzungsgrad der Stärkepartikel beeinflusst, wie in der Abbildung zu erkennen ist. Mit höherer Spacer-Wirkung von Stärkepartikeln steigt die Porosität des Strichs.

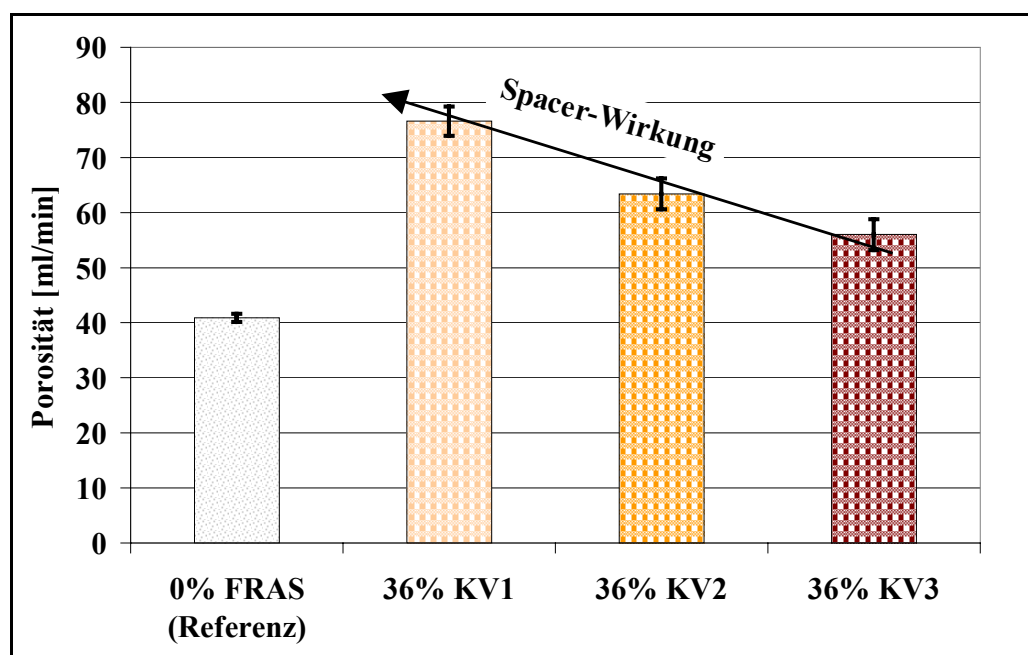


Abbildung 64: Porosität der gestrichenen Papiere

Eine offene Strichstruktur ist auch ein Hinweis darauf, dass gegenüber den Latexpartikeln die fragmentierte Stärke mit Pigmenten stärker wechselwirkt und Aggregate bildet (Vergleich^{120, 124}).

In Abbildung 66 ist diese porösere Strichstruktur gegenüber der Referenz (Abbildung 65) deutlich zu erkennen.

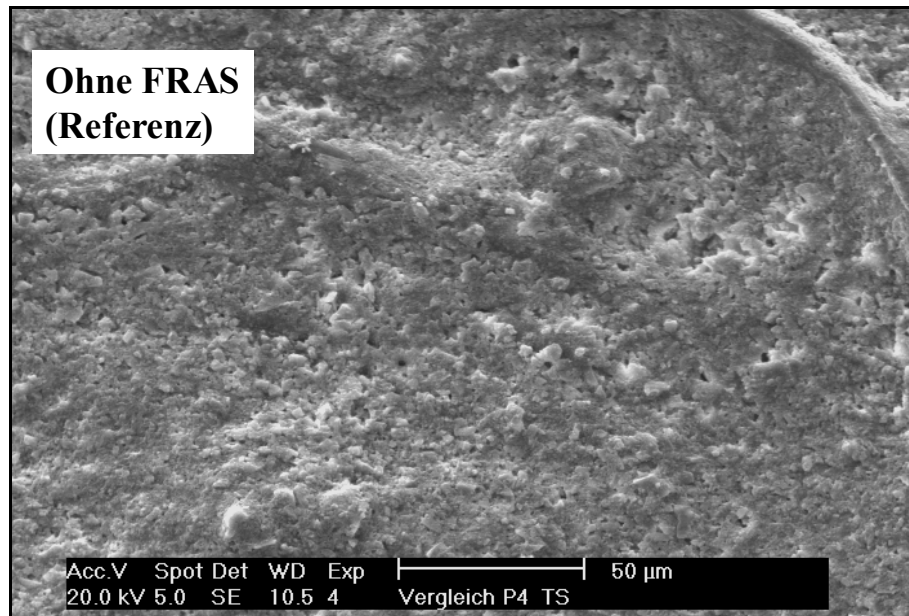


Abbildung 65: Strichstruktur eines mit Vergleichsfarbe gestrichenen Papiers

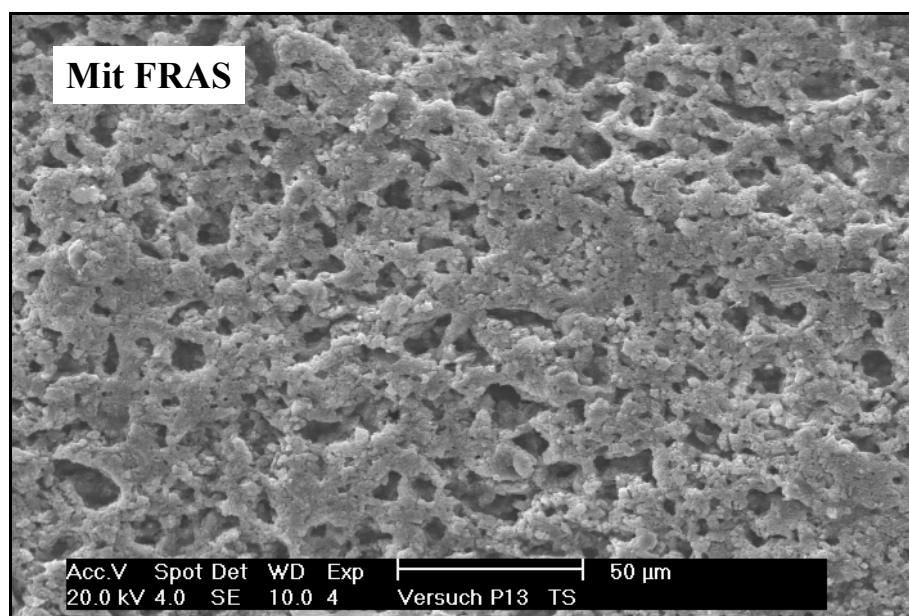


Abbildung 66: Durch fragmentierte Stärke hervorgerufene porösere Strichstruktur

Bei noch größerer Auflösung kann man das feste mineralische Gerüst des Strichs erkennen, das durch dicht aneinander gelagerte Pigmentpartikel gebildet wird (Abbildung 67). Eingeschlossen sind größere Hohlräume.

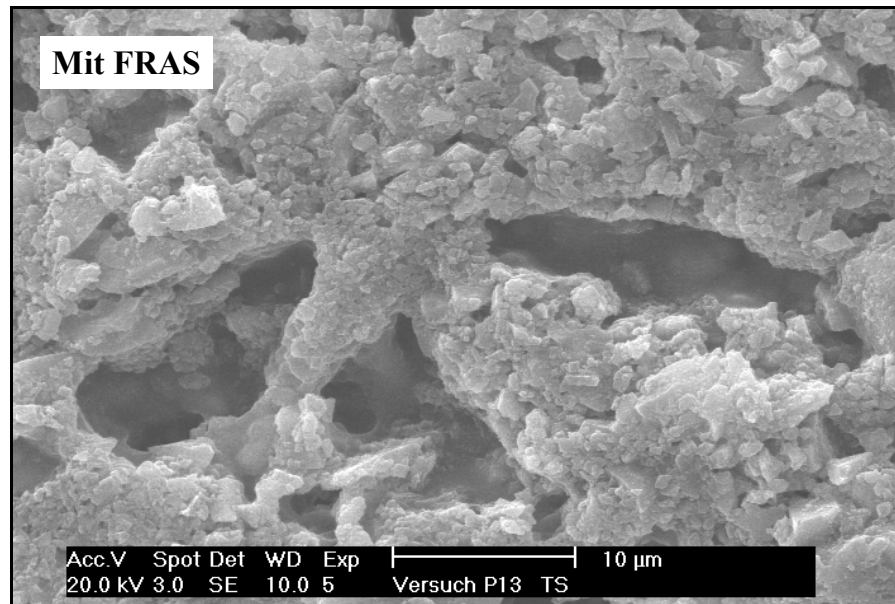


Abbildung 67: Festes mineralisches Gerüst des Strichs mit fragmentierter Stärke

Die Bildung der porösen Strichstruktur kann man sich so vorstellen, dass in der Streichfarbe teilweise sperrige Aggregate von Stärkepartikeln und Pigmenten entstehen, die anschließend im Strich nicht so dicht gepackt werden können.

Während der Trocknung wird Wasser aus der Streichfarbe verdampft. Die Streichfarbe fängt an, sich zu konsolidieren. Die Komponenten nähern sich zwangsläufig einander. Dabei wirken die Stärkepartikel jeweils wie ein Anker, an den sich die anderen Festkomponenten während der Konsolidierung anlagern. Aus den Zwischenräumen entstehen voluminöse Poren.

Die Stärkepartikel wirken als Abstandhalter (Spacer), gleichzeitig bilden sie den Kitt für die Ausbildung fester, überwiegend mineralischer Strukturen. So entsteht durch fragmentierte Stärke ein voluminöser und poröser Strich.

Nach der Untersuchung der Packungsdichte (Kapitel 3.2.2.1) tragen Latexpartikel zum Packungsvolumen praktisch nichts bei.

Eine schematische Darstellung der Struktur-Bildung der Streichfarbe mit fragmentierter Stärke im Vergleich zur Vergleichsfarbe ist in Abbildung 68 gegeben.

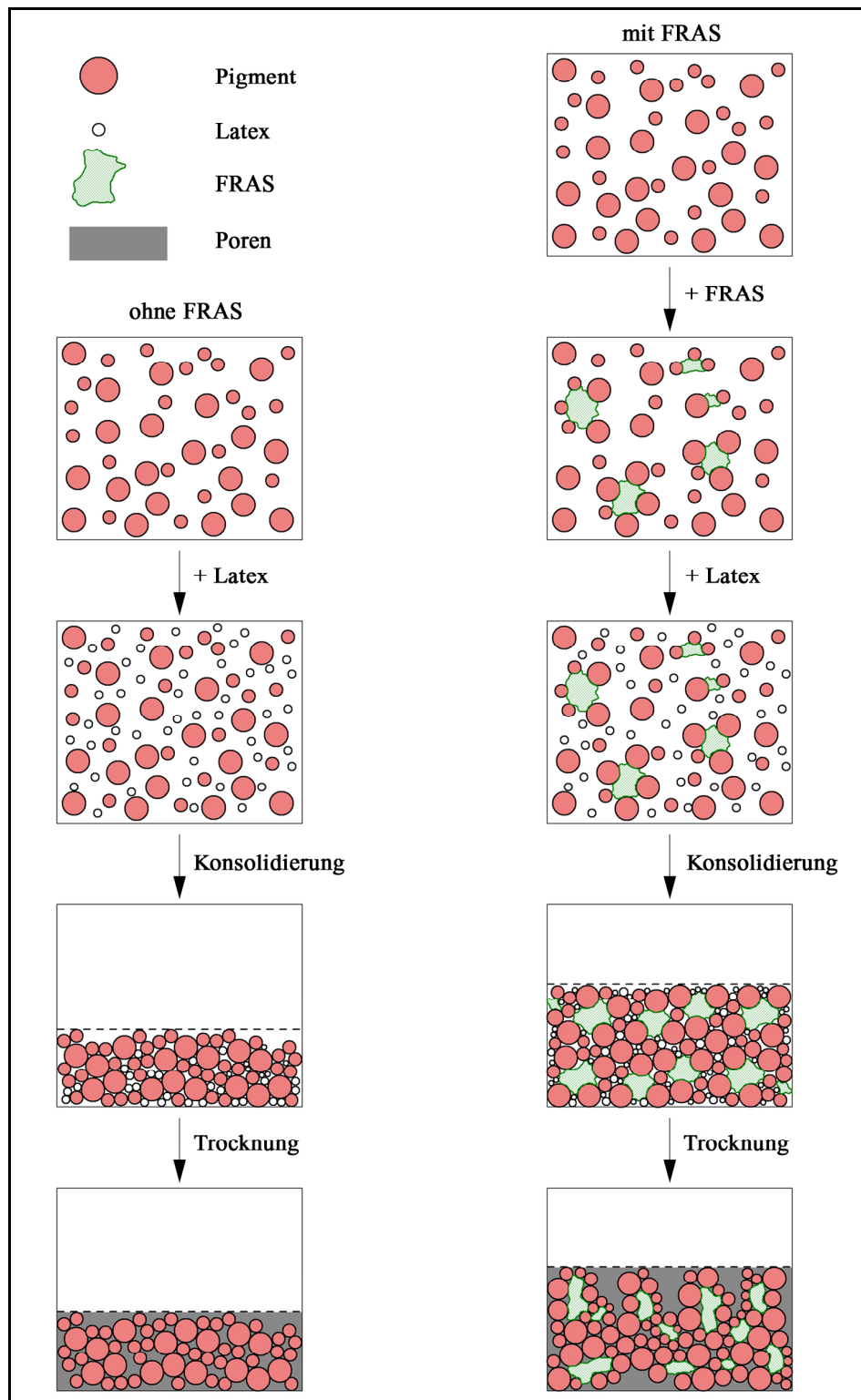


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Struktur-Bildung

Der nach der Trocknung im Strich gebildete Latexfilm wurde in der Abbildung nicht dargestellt.

3.3.3 Einfluss auf die Rauigkeit

Wie aufgrund der Mikrorauigkeit auf der Oberfläche eines porösen Strichs (Abbildung 66) zu erwarten ist, zeigt das gestrichene Papier mit fragmentierter Stärke einen höheren Wert der Oberflächenrauigkeit nach Bendtsen (Abbildung 69). Bei dieser Mess-Methode wird allerdings die Luftdurchlässigkeit im oberflächennahen Bereich mit erfasst, so dass zumindest ein Teil dieser scheinbaren Rauigkeit durch die Porosität zustande kommt.

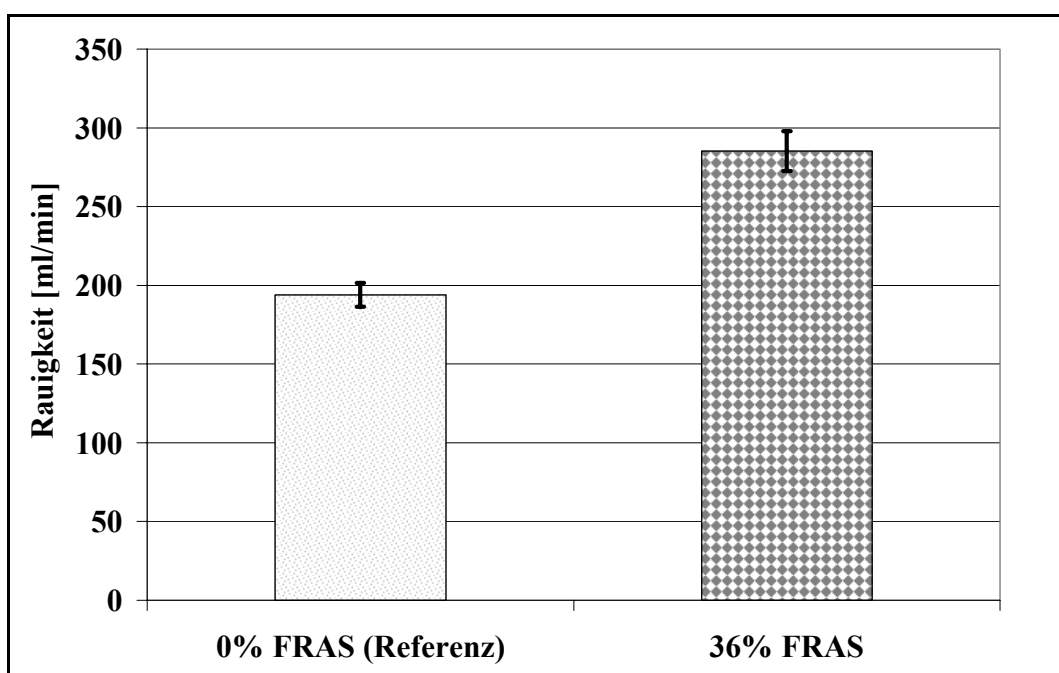


Abbildung 69: Rauigkeit gestrichener Papiere nach Bendtsen

Der voluminösere Strich mit fragmentierter Stärke kann die Unebenheiten des Rohpapiers besser überbrücken, so dass insgesamt die Oberfläche durch fragmentierte Stärke ebener und die Faserabdeckung besser wird. Dies belegen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Paperoberfläche, die in Abbildung 70 und Abbildung 71 dargestellt sind.

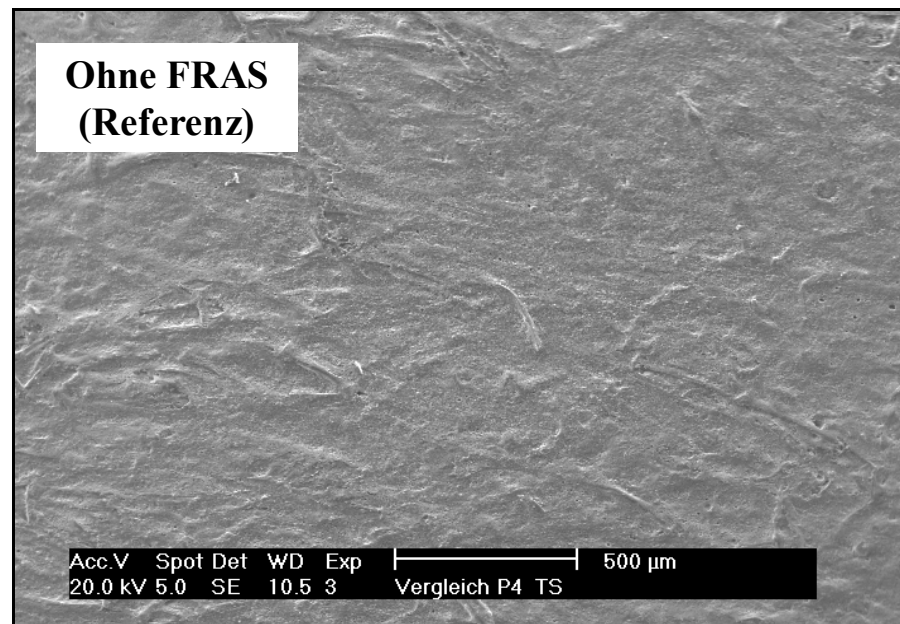


Abbildung 70: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des mit Vergleichsfarbe gestrichenen Papiers

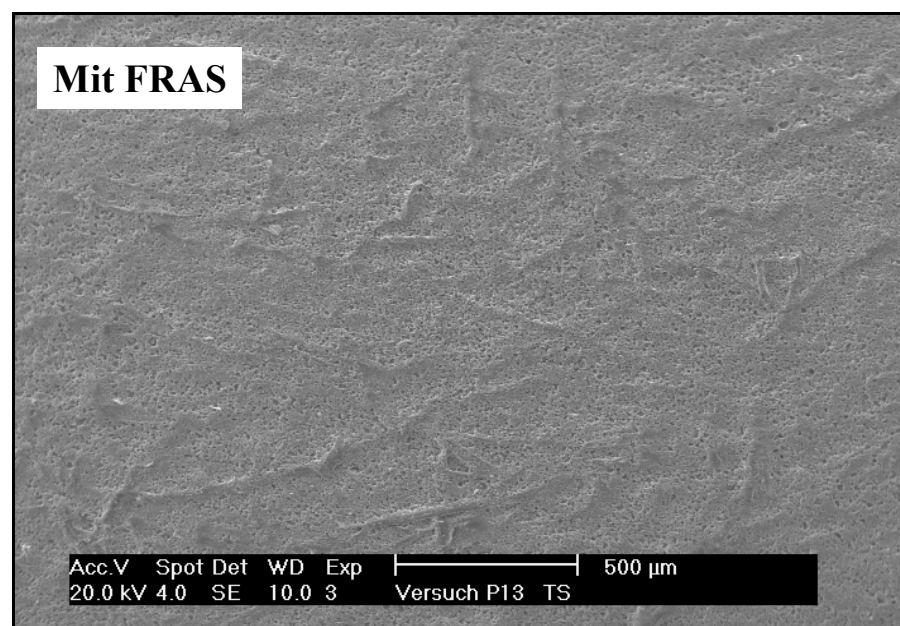


Abbildung 71: Durch fragmentierte Stärke hervorgerufene gute Faserabdeckung

Die Oberflächen-Mikrorauigkeit des Strichs mit fragmentierter Stärke kann tendenziell dadurch vermindert werden, dass man fragmentierte Stärke mit kleineren Partikeln und geringerer Spacer-Wirkung (Kapitel 3.1.1.1) einsetzt. Es werden kleinere Poren erhalten, man muss dann aber eine geringere Erhöhung des Strichvolumens in Kauf nehmen.

Ein Beispiel zeigt die Abbildung 72.

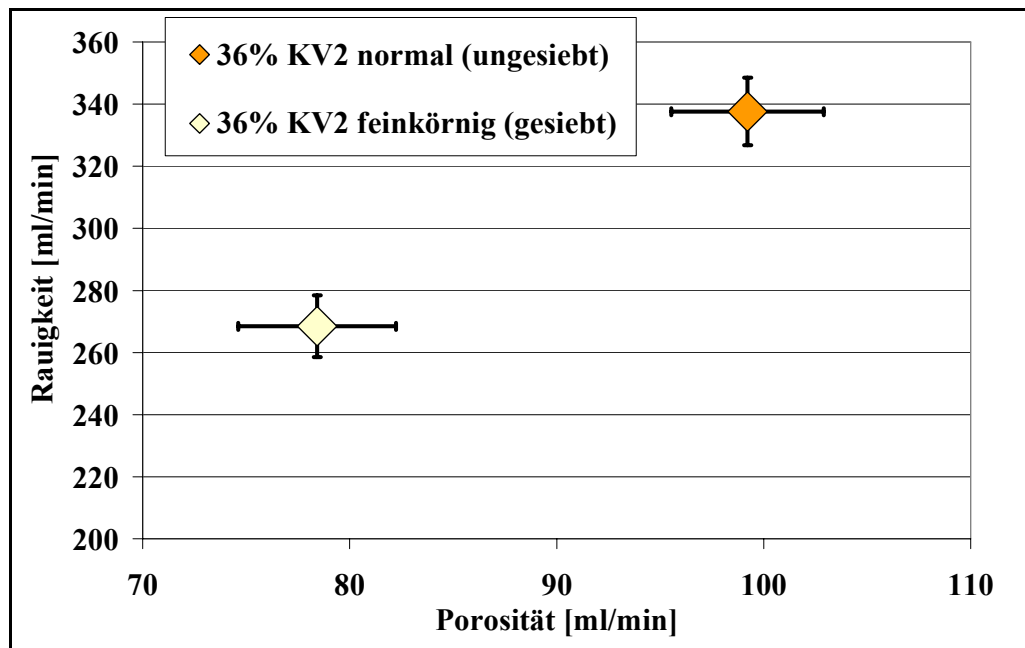


Abbildung 72: Zusammenhang zwischen Rauigkeit des gestrichenen Papiers und der Partikelgröße der eingesetzten fragmentierten Stärke (Trocken-Aufragsmasse: 12 g/m²)

Aus einer „gekochten“ fragmentierten Stärke als Cobinder wurden analoge Papier-Eigenschaften erhalten.

3.3.4 Einfluss auf die Bedruckbarkeit

Die Bedruckbarkeit wurde über Schwärzungsversuche mit einer Offset-Druckfarbe bestimmt. Das gestrichene Papier ist umso besser bedruckbar, je weniger unbedruckte weiße Stellen bleiben, d.h. je niedriger der Weißgradwert der schwarz bedruckten Probe ist. Sowohl visuell beurteilt als auch über Weißgradmessung der schwarz bedruckten Proben wurde die Druckqualität festgestellt.

Die Rauigkeit des gestrichenen Papiers beeinflusst die Bedruckbarkeit. Je weniger rau das Papier ist, desto besser bedruckbar ist es, weil die angebotene Menge der Druckfarbe, die nur wenige µm Farb-Schichtdicke hat, vom Papier gleichmäßiger aufgenommen werden kann.

Die Korrelation zwischen dem Rauigkeitswert und dem Weißgrad der schwarz bedruckten gestrichenen Papiere ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Rauigkeitswert und Weißgrad der schwarz bedruckten gestrichenen Papiere (Strich-Auftragsmasse: 12 g/m²)

	0% FRAS (Referenz)	36% FRAS (normal)	36% FRAS (feinkörnig)
Rauigkeit [ml/min]	142	329	248
Weißgrad [%]	6,8	7,8	7

Die Abbildung 73 gibt diese schwarz bedruckten Papierproben wieder.

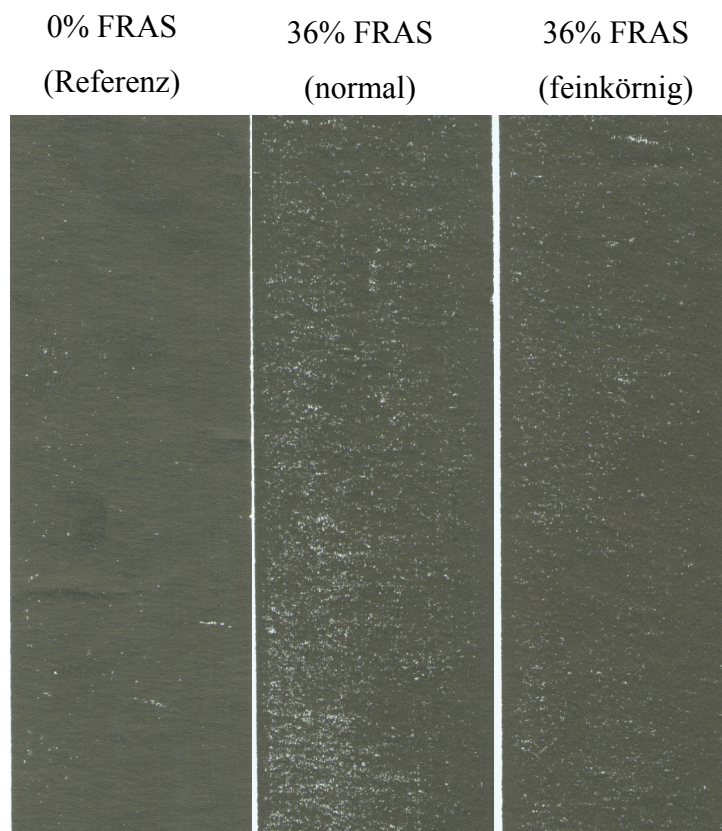


Abbildung 73: Schwarz bedruckte gestrichene Papiere

Es ist zu sehen, dass die Referenz mit geringerer Rauigkeit besser bedruckbar ist als das gestrichene Papier mit fragmentierter Stärke und dass durch den Einsatz feinerer fragmentierter Stärke die Bedruckbarkeit verbessert werden kann.

3.3.5 Einfluss auf die optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der gestrichenen Papiere sind in Abbildung 74 denen des ungestrichenen Papiers gegenübergestellt.

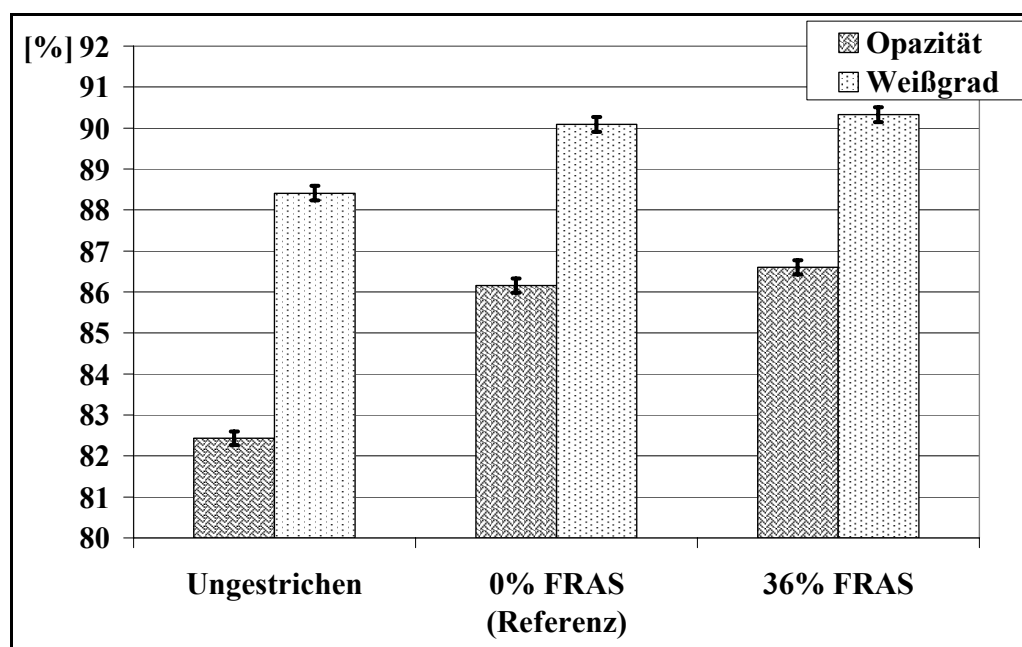


Abbildung 74: Optische Eigenschaften

Im Vergleich zum Streichrohpapier werden die optischen Eigenschaften der gestrichenen Papiere durch die aufgetragene Streichmasse verbessert. Die gestrichenen Papiere sind opaker und weißer. Die Opazität erhöht sich durch die pigmentbasierende Strichschicht aufgrund der verstärkten Lichtstreuung, die mit der Anzahl der Luft/Pigment-Grenzflächen durch die Strichschicht und mit der Anzahl streuender Oberflächen der Pigmentteilchen zusammenhängt.^[105 - 107]

Die Porenstruktur der Strichschicht hat deshalb auch einen Einfluss auf die Lichtstreuung und somit die Opazität des gestrichenen Papiers. Mit fragmentierter Stärke verbessert sich die Opazität des gestrichenen Papiers leicht, weil das Papier ausgeprägt poröser ist und dadurch mehr Luft/Pigment-Grenzflächen besitzt. Die Poren sind aber relativ groß (Abbildung 66), deshalb tragen sie nicht sehr viel zur streuenden Oberfläche und damit zur Opazität bei.

Die gestrichenen Papiere unterscheiden sich in Bezug auf den Weißgrad kaum. Die partikuläre fragmentierte Stärke fungiert hier nicht als organisches Pigment, da sie von den

anorganischen Pigmenten völlig umgeben wird, so dass sie nicht als einzelne streuende Partikel wirken kann. Wahrscheinlich ist die Menge für einen signifikanten Beitrag zum Weißgrad auch zu gering.

3.3.6 Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit

Die gestrichenen Papiere sowie das Streichrohpapier wurden durch Aufbewahrung im feuchten und warmen Klimaschrank beschleunigt gealtert. Die Bedingungen der beschleunigten Alterung sind in Kapitel 4.8 angegeben.

Die Qualifizierung der Alterungsbeständigkeit konzentrierte sich in dieser Arbeit auf den Weißgrad- und Helligkeitsverlust sowie auf die Vergilbung.

Die durch Alterung hervorgerufene Weißgrad-Veränderung der Papierproben gibt die Abbildung 75 wieder. Das ungestrichene Papier verliert am stärksten an Weißgrad. Dies bedeutet, dass die Strichschicht dem Rohpapier eine gewisse Schutzwirkung gegen den Weißgradverlust verleiht. Pepelnjak^[125], Luo^[126] und Hofer^[84] haben die Verringerung des Weißgradverlusts durch die Strichschicht ebenfalls festgestellt.

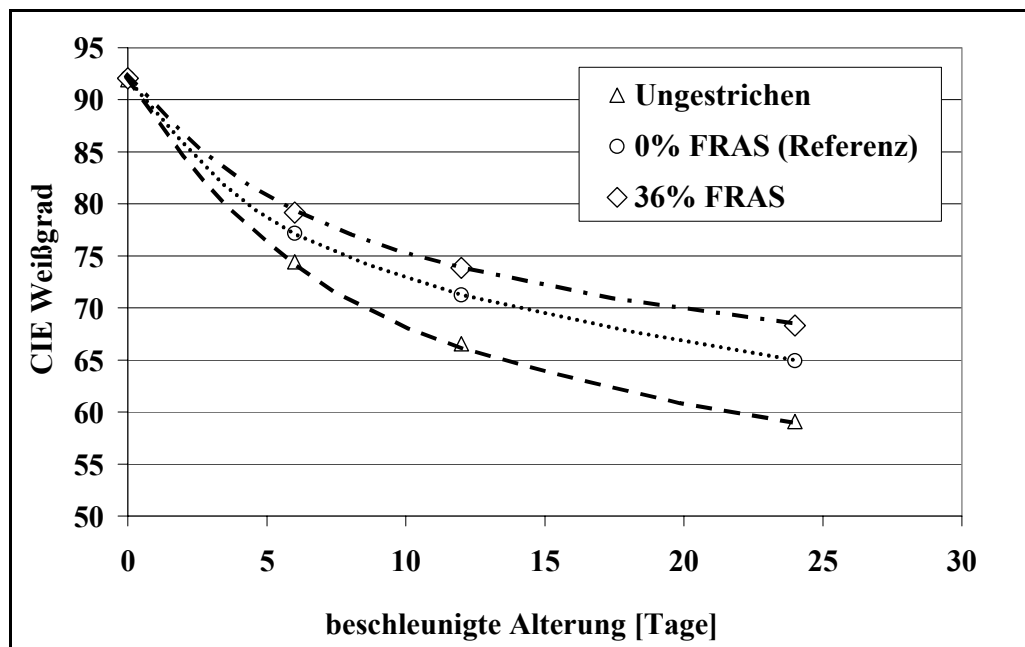


Abbildung 75: Abnahme des Weißgrads durch (beschleunigte feucht-warme) Alterung in Abhängigkeit von Alterungszeit

Die Verminderung des Weißgradverlusts durch die Strichschicht ist zum einen auf die verminderte Hydrophilie der gestrichenen Paperoberfläche zurückzuführen. Zum anderen hemmt der Strich die saure Hydrolyse der Celluloseketten durch die puffernde Wirkung des Calciumcarbonats und die Alkalität der Streichfarbe ($\text{pH}_{\text{Streichfarbe}} \sim 8,5$). Dass Calciumcarbonat die Weißgradstabilität verbessert, wird in vielen Literaturarbeiten erwähnt.^[125, 127, 128, 129]

Wie in Abbildung 75 auch zu erkennen ist, beeinflusst der Typ der eingesetzten Streichbinder und deren Menge die Schutzwirkung des Strichs. Überwiegend ist der Latexbinder für den Weißgradverlust des gestrichenen Papiers verantwortlich. Auch Le hat einen Zusammenhang zwischen der Latexbinder-Menge und dem Weißgradverlust gefunden und wie folgt festgestellt: „Je höher der Anteil an synthetischen Bindern ist, desto höher sind der Weißgradverlust und die Vergilbung“.^[130]

Mit teilweisem Ersatz des Latexbinders durch die fragmentierte Stärke verliert das gestrichene Papier an Weißgrad weniger stark.

Die Abbildung 76 zeigt den Verlust in der Helligkeit (L^* -Werte) und die Abbildung 77 stellt die Vergilbung (Zunahme der b^* -Werte) der Papierproben im Verlauf der Alterungszeit dar. Die Differenz-Werte beziehen sich auf den Ausgangswert der jeweiligen Proben, die ungealtert waren.

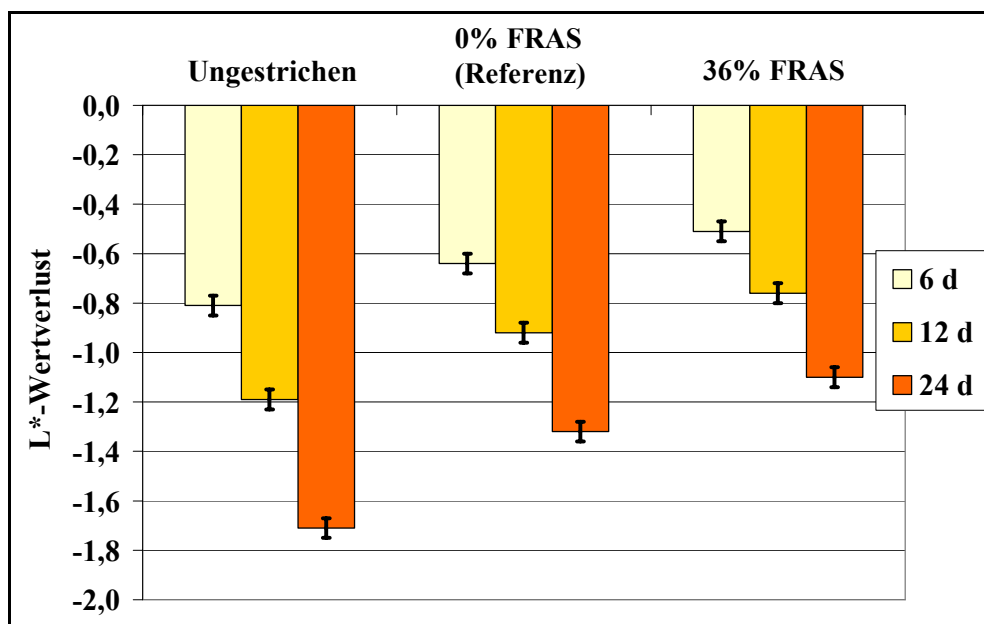


Abbildung 76: L^* -Werte-Veränderungen der Papierproben durch Alterung

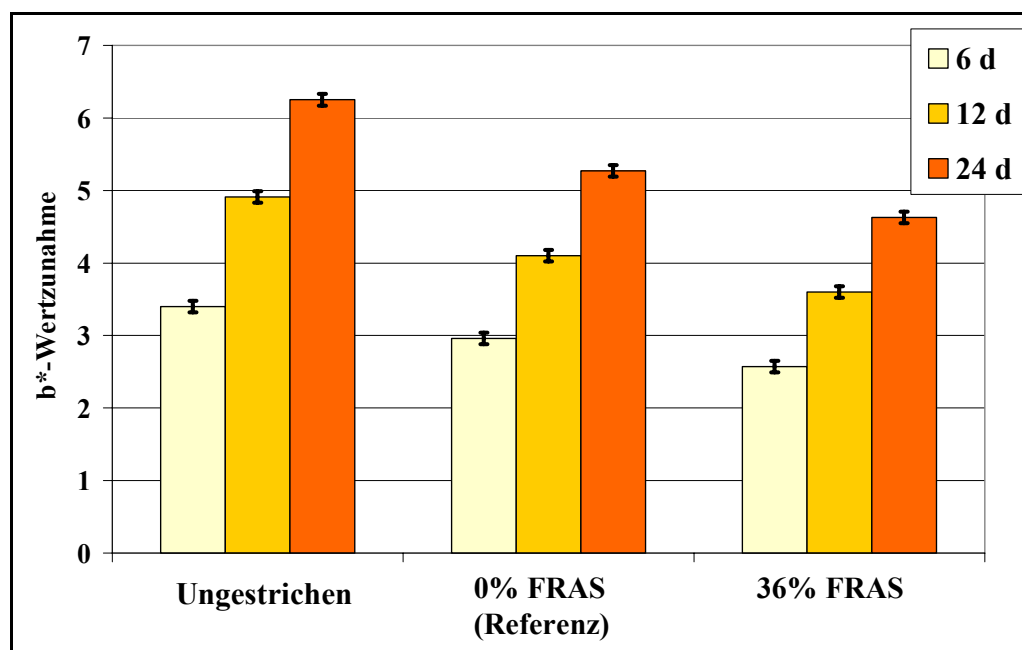


Abbildung 77: b^* -Werte-Veränderungen der Papierproben durch Alterung

In der Abbildung ist zu erkennen, dass sich die b^* -Werte durch Alterung gegenüber den L^* -Werten stärker verändern.

Die Farbort-Veränderung weist auf die Bildung von Chromophoren in den Papierproben hin.

Da der Weißgradabfall von gestrichenen Papieren von den eingesetzten Streichbindern beeinflusst wird, wurden die reinen Bindemittel-Filme unter denselben Bedingungen gealtert. Als Filmträger diente eine weiße Keramik-Fliese, deren Farbe durch Alterung unverändert bleibt. Die Abbildung 78 und Abbildung 79 geben die L^* - und b^* -Werte der Bindemittel-Filme im Verlauf der Alterungszeit wieder.

In den Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass die L^* - und b^* -Werte der Stärke-Filme durch Alterung relativ unverändert bleiben. Dagegen vergilbt der Latex-Film sehr stark.

Die auftretenden visuellen Veränderungen bei den synthetischen Latexbindern beruhen hauptsächlich auf den oxidativen Abbaureaktionen von Polymerketten, die in Gegenwart von Luftsauerstoff auch im Dunkeln stattfinden können.^[85] Die Abbaureaktionen werden durch erhöhte Temperatur und Luftfeuchtigkeit begünstigt. Im Fall von SB-Latex trägt die Polybutadien-Komponente aufgrund ihrer Doppelbindungen den wesentlichen Anteil zur Vergilbung bei.^[131]

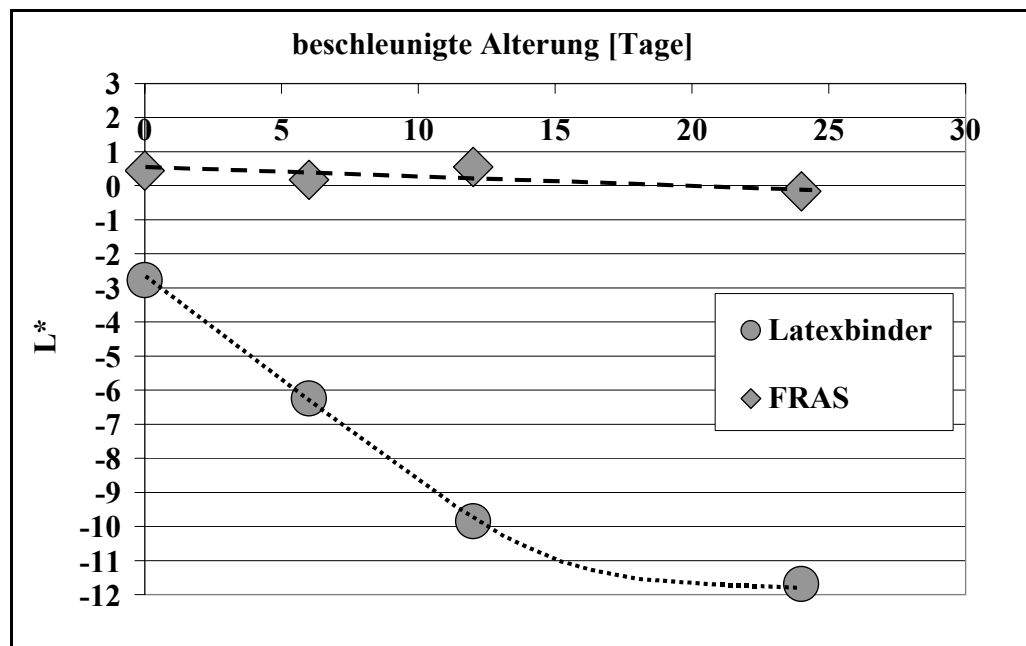


Abbildung 78: Durch Alterung hervorgerufene Verschiebung der L^* -Werte der reinen Bindemittel-Filme

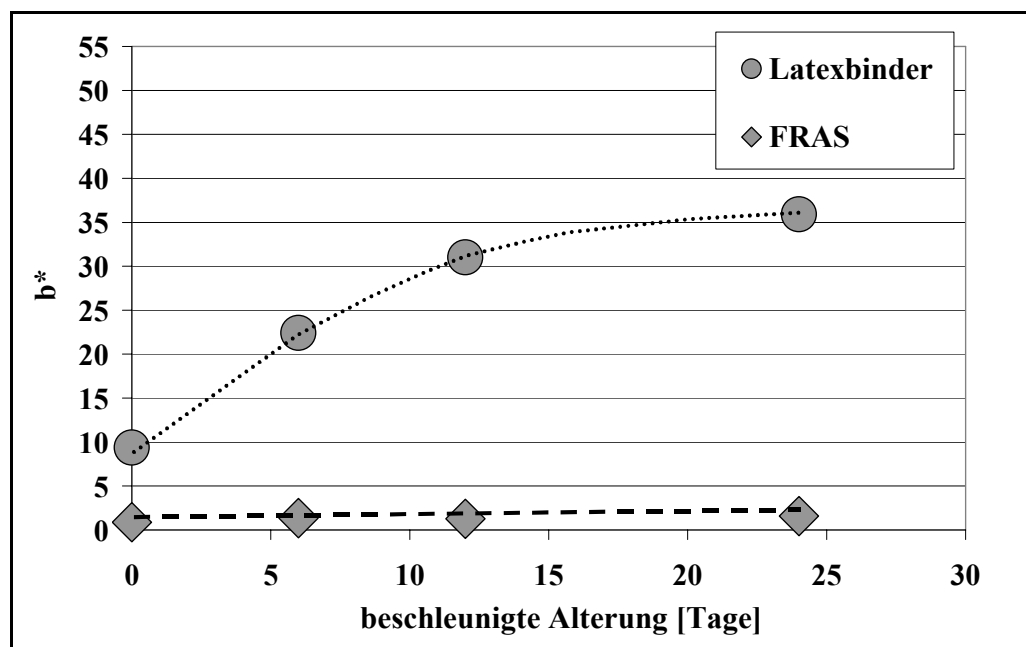


Abbildung 79: Durch Alterung hervorgerufene Verschiebung der b^* -Werte der reinen Bindemittel-Filme

Die Abbildung 80 gibt die Fotoaufnahmen der Bindemittel-Filme wieder.

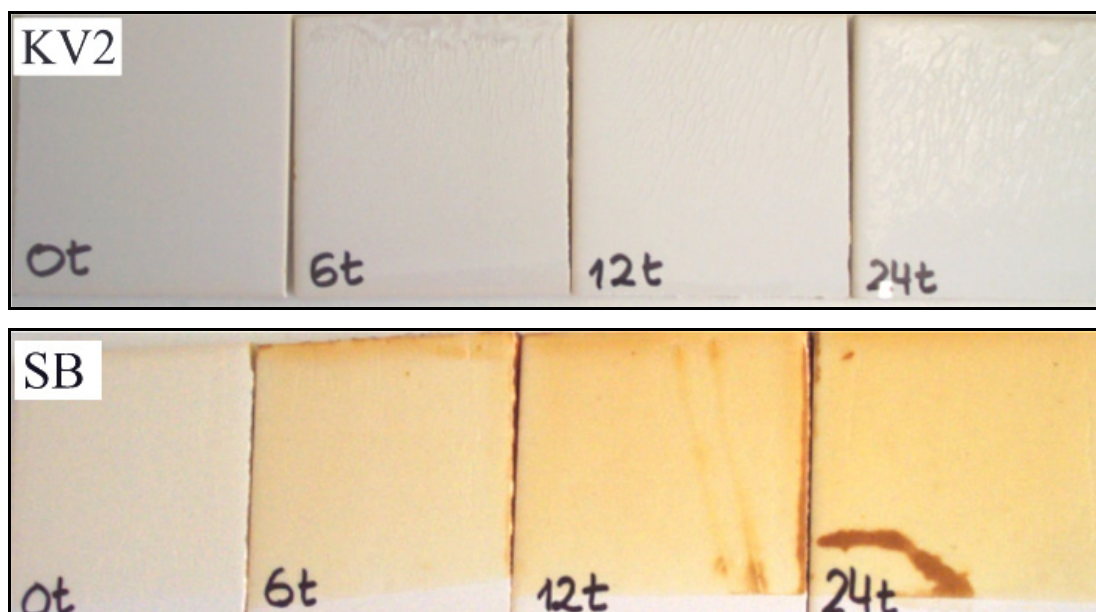


Abbildung 80: Fotoaufnahme von Bindemittel-Filmen in der Reihenfolge der Alterungszeit

3.4 Technische Anwendung

Nach den Labor-Ergebnissen eignet sich die fragmentierte Stärke insbesondere als Vorstrich (erste Strichschicht bei mehrfacher Beschichtung) wegen etwas beeinträchtigter Bedruckbarkeit.

Die gute Verarbeitbarkeit und Laufeigenschaft der Streichfarbe mit fragmentierter Stärke als Vorstrich lässt sich auf einer Pilot-(Rakel)-Streichmaschine beweisen.

Ein solcher Vorstrich mit fragmentierter Stärke zeigt eine gute Haftung für die darauf zu applizierende Strichschicht. Er beeinträchtigt die Druckqualität des Deckstrichs nicht und zeigt ein gutes Tintenaufnahmevermögen aufgrund der poröseren Strichstruktur.

Die Besonderheiten der gestrichenen Papiere mit fragmentierter Stärke, wie höhere Porosität, Opazität, Glätte, wurden auch nach Auftragung eines Deckstrichs weitgehend aufrecht erhalten.

Dies wurde im Pilotversuch in technischem Maßstab bestätigt. Es zeigte sich allerdings nicht direkt eine Erhöhung des spezifischen Strichvolumens. Dies könnte an dem hohen Anpressdruck des Auftragsaggregats, der dadurch erzielten stärkeren Deformation der Stärke-Gele und an einer gleichmäßigeren Oberflächenstruktur liegen.

4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zunächst die Produktdaten der eingesetzten Materialien aufgeführt und danach die Durchführung der Untersuchungen genauer erläutert.

4.1 Eingesetzte Materialien

4.1.1 Pigment

Das als Pigment verwendete Calciumcarbonat wurde als Slurry unter dem Handelsnamen Hydrocarb 60 der Fa. Omya bezogen. Es handelt sich um gemahlenes Calciumcarbonat (GCC), wobei 60 Gew.-% des Produkts eine Korngröße kleiner als 2 μm besitzen. Die Viskosität der Calciumcarbonatslurry liegt unter 500 mPas. Der Trockengehalt beträgt zwischen 77 und 79 %.

4.1.2 Latex

Die verwendeten Latexbinder waren Latexia 303 der Firma Latexia Österreich GmbH. Latexia 303 ist eine anionische wässrige Polymerdispersion eines Styrol/Butadien-Latex mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 %, einem pH-Wert von 8, einer Glasübergangstemperatur von ca. 20 °C sowie einer Partikelgröße von ca. 0,15 μm .

4.1.3 Fragmentierte Stärke

Die untersuchten Stärken wurden von der Fa. Emsland-Stärke GmbH zur Verfügung gestellt. Insgesamt waren es acht verschiedene Typen. Eine davon war die native Kartoffelstärke (NK), die weder vernetzt noch extrudiert ist.

Die Eigenschaften der untersuchten fragmentierten Stärken sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: *Eigenschaften der eingesetzten fragmentierten Stärken*

Nr.	Stärketyp	Ausgangsquelle	Vernetzungsgrad	Ladung [mmol/kg]
1.	KV1	Kartoffelstärke	niedrig	-46
2.	KV2	Kartoffelstärke	mittelstark	-34
3.	KV2+	Kartoffelstärke	mittelstark	195
4.	KV2++	Kartoffelstärke	mittelstark	303
5.	KV2HP	Kartoffelstärke (hydroxypropyliert)	mittelstark	-45
6.	RV2	Reisstärke	mittelstark	-12
7.	KV3	Kartoffelstärke	hoch	-32

4.1.4 CMC

Die Firma Noviant stellte Carboxymethylcellulose (CMC) Finnfix 10 zur Verfügung. Sie wurde in dieser Arbeit als Cobinder für die Referenzfarben eingesetzt und ist anionisch geladen mit einem Feststoffgehalt von 92,8 % und einem Substitutionsgrad von 0,78.

4.1.5 Streichrohpapier

Das verwendete holzfreie Streichrohpapier stammte von der Fa. m-real in Stockstadt. Es setzt sich aus 30 % Kurz- und 70 % Langfaser sowie 11,5 % CaCO_3 als Füllstoff zusammen. Seine Oberfläche war mit einer 5 %-igen enzymatisch abgebauten Stärke behandelt (Oberflächenleimung). Die Produktdaten sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Produktdaten des verwendeten Streichrohpapiers

Eigenschaft	Größe	Einheit
Flächengewicht	56	g/m ²
Dicke	75	µm
Porosität nach Bendtsen	506	ml/min
Rauigkeit nach Bendtsen (OS)	200	ml/min
Rauigkeit nach Bendtsen (US)	220	ml/min
Opazität	82	%
ISO Brightness	88	%
CIE Weißgrad	118	

4.1.6 Schwärzungsöl

Zur Schwärzung der gestrichenen Papiere zwecks Bedruckbarkeitsbeurteilung wurde eine Offsetdruckfarbe der Fa. IGT Testing Systems b. v. mit dem Produktnamen IGT Offset Ink verwendet. Diese besteht aus Ruß, Harz, Mineralöl, Wachs und Füllstoffen.

4.2 Durchführung der Untersuchungen an Stärken

4.2.1 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die gewünschte Menge an fragmentierter Stärke wurde in ein 25 ml Becherglas und die Menge an deionisiertem Wasser in eine 250 ml Kunststoffflasche eingewogen. Um eine 1 %-ige Stärkesuspension herzustellen, wurde die Stärke in das deionisierte Wasser gegeben und kurz geschüttelt. Die Uhrzeit wurde dabei notiert. Die Stärke wurde bei vorgegebener Reifezeit und -temperatur quellen gelassen. Nach Erreichen der entsprechenden Quellzeit wurde die Partikelgröße der Stärke mit dem LS 200 Small Volume Modul der Fa. Coulter nach der Lichtstreuungsmethode vermessen.

4.2.2 Bestimmung des Quellvermögens

Es wurden 0,2 g otro fragmentierter Stärke in 20 ml deionisiertes Wasser bzw. Salzlösung gegeben, was einer 1 %-igen Suspension entspricht. Danach wurde die Stärkesuspension sofort in einen 20 ml-Messzylinder überführt, über Kopf geschüttelt und abgestellt. Dabei wurde die Stoppuhr gestartet. Das sich einstellende Sedimentationsvolumen nach bestimmten Zeiten wurde visuell abgelesen und notiert.

Die Salzlösung war eine 0,017 molare NaCl-Lösung, die eine Leitfähigkeit von ca. 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hat.

4.2.3 Bestimmung der Verkleisterungs- und Retrogradationstendenz

Das Verkleisterungsverhalten der fragmentierten Stärken wurde mit einem Nachbau eines BRABENDER®-Viskographen ermittelt.

In den Probenbehälter des Viskosimeters wurden 300 ml Lösungsmittel vorgelegt, das anschließend auf die Anfangstemperatur von 30 °C vorgewärmt wurde. Die zu untersuchende Stärke wurde möglichst gut verteilt und zügig zugegeben. Die Rühreinheit wurde dann sofort eingebracht und der Motor anschließend gestartet.

Die vorprogrammierten Temperaturverläufe umfassten folgende Schritte:

1. Zunächst wurde die Stärkesuspension bei 30 °C für 10 min homogenisiert.
2. Danach wurde sie mit einer Heizrate von 1,5 K/min bis 93°C erwärmt (so genannte Erwärmungsphase).
3. Über 30 Minuten wurde die Temperatur bei 93 °C gehalten (Heißphase).
4. Dann wurde die Stärkesuspension mit 1,5 K/min auf die Starttemperatur von 30°C abgekühlt (Abkühlungsphase).

Anschließend wurde sie für weitere 10 min bei 30°C gerührt.

4.2.4 Bestimmung der zugänglichen Nettoladung durch Polyelektrolyt-Titration

Eine ca. 0,1 bis 0,3 g otro entsprechende Menge fragmentierter Stärke wird auf 0,001 g genau in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen. Zur Probe gibt man mittels Dosimat genau 200 ml deion. Wasser und schlägt 30 s lang bei 10000 UpM mit dem Ultraturrax-Gerät auf. Mit genau 50 ml deion. Wasser wird das Rührelement nachgespült,

und diese 50 ml werden zu den 200 ml Suspension im 300-ml-Erlenmeyerkolben gegeben. Dann werden der Probe unter Rühren auf dem Magnetrührer genau 30 ml einer 1 mM wässrigen PDADMAC-Lösung mit dem Dosimaten zudosiert. Genauso verfährt man bei jeder Analyse mit einer Blindprobe (250 ml deion. Wasser und 30 ml PDADMAC-Lösung im Erlenmeyer ohne Stärke). Eine Stunde lang werden die Proben in dem verschlossenen Erlenmeyerkolben gerührt und 30 min stehen gelassen; danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts (ca. 80 ml) 30 min lang bei 4000 UpM in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand werden genau 10 ml abpipettiert und in den Teflon-Zylinder des Partikel-Charge-Detectors (PCD-03, Fa. Müttek) überführt, indem diese mit 1 mM PES-Na-Lösung bis zum Ladungsneutralitätspunkt titriert werden. Die Dosiergeschwindigkeit beträgt dabei 10 $\mu\text{mol/min}$.

4.3 Herstellung der Stärkesuspension

Die abgewogene Menge an Stärke wurde zu dem in einem 1 l Stahlbehälter vorgelegten Wasser unter Rühren mit einem Disperger zugegeben. Die Stärkesuspension wurde mit einer Geschwindigkeit von 2000 UpM 1 Stunde bei 60 °C gerührt.

Ihr Feststoffgehalt wurde anschließend durch Eindampfen gravimetrisch bestimmt.

4.4 Herstellung der Streichfarben

In dieser Arbeit wurden insgesamt drei angepasste Herstellungsverfahren in Abhängigkeit von der Streichfarbenrezeptur angewandt. Das erste Verfahren diente zur Herstellung der Referenzfarbe, das zweite zur Herstellung der Streichfarbe mit „gekochter“ fragmentierter Stärke als Cobinder und das dritte zur Herstellung der Streichfarbe mit ungekochter fragmentierter Stärke als Cobinder.

Der Feststoffgehalt der jeweiligen Streichfarbenkomponenten wurde vor ihrem Einsatz bestimmt.

Der Rührkopf des verwendeten Rührwerkes ist scheibenförmig und hat einen Durchmesser von 40 mm. Der Rührkopf soll einen Abstand von 0,5 bis 1 mal seines Durchmessers über den Gefäßboden haben, um eine möglichst gute Homogenisierung der Streichfarbe zu erhalten.

4.4.1 Herstellung der Referenzfarbe

Die Referenzfarbe wurde nach folgender Rezeptur hergestellt:

100 Teile Pigment (GCC, Hydrocarb 60)

11 Teile vollsynthetischer Latexbinder

0,5 Teile CMC

Wassermenge zur Einstellung des gewünschten Feststoffgehalts

In einem 1 l Stahlbehälter wurde zunächst die abgewogene Pigmentslurry vorgelegt und 5 Minuten lang mit dem Rührwerk homogenisiert. CMC wurde zugegeben und dann 15 Minuten lang unter kräftigem Rühren dispergiert. Latex (und eventuell andere Additive) wurde danach unter langsamem Rühren zügig beigemischt. Die Streichfarbe wurde dann für mindestens 5 Minuten weitergerührt. Anschließend wurde der pH-Wert der Streichfarbe mit NaOH auf den vorgeschriebenen Wert eingestellt.

Mit einer Trockenwaage wurde der Feststoffgehalt der Streichfarbe bestimmt. Durch Wasserzugabe erfolgte abschließend die Endeinstellung des vorgegebenen Feststoffgehaltes.

4.4.2 Herstellung der Streichfarbe mit „gekochter“ fragmentierter Stärke

Nach der Homogenisierung der Pigmentslurry wurde die abgewogene Menge an Stärkesuspension zügig zugegeben. Die Streichfarbe wurde dann für 3 Minuten unter kräftigem Rühren dispergiert. Danach folgte die Zugabe von Latex (und eventuell anderen Additiven) bei langsamem Rühren. Die weiteren Schritte sind genau wie oben beschrieben.

4.4.3 Herstellung der Streichfarbe mit ungekochter fragmentierter Stärke

In einem 1 l Stahlbehälter wurde zunächst die abgewogene Pigmentslurry vorgelegt. Dazu wurde die für die Quellung der Stärke zusätzlich benötigte Wassermenge zugegeben. Die verdünnte Pigmentslurry wurde 5 Minuten lang homogenisiert. Danach wurde die abgewogene Menge an Stärke unter Rühren langsam beigemischt. Die Streichfarbe wurde dann 30 Minuten lang weiter gerührt. Danach wurde die Mischung 3 Minuten lang durch starkes Rühren homogenisiert. Latex (und eventuell andere Additive) wurde danach unter langsamem Rühren zügig zugegeben. Sollte die Stärke als Binder zugegeben werden, fiel dieser Schritt weg. Die weiteren Schritte sind genau wie im Kapitel 4.4.1 beschrieben.

4.5 Untersuchungen an Streichfarben

Die untersuchten Streichfarbeneigenschaften waren der Feststoffgehalt, das Wasserrückhaltevermögen, die Immobilisierungszeit und das Fließverhalten. Die Durchführung der Messungen ist in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.5.1 Bestimmung des Feststoffgehalts

Die Bestimmung des Feststoffgehalts der Streichfarbe erfolgte mit Hilfe einer Trockewaage der Fa. Sartorius vom Typ MA30 bei einer konstanten Temperatur von 105 °C. Die Streichfarbe wurde auf eine Aluminiumschale mit einem Gewicht bis zu 3 g gebracht und möglichst gut verteilt. Die Messung wurde dann gestartet. Dabei wurde die Probe unter IR-Bestrahlung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.5.2 Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens

Das verwendete Messgerät war WR_G der Åbo Akademie ($\text{\AA A-}WR_G$). Vor der Messung wurde ein Löschblatt genau abgewogen. Auf das Löschblatt wurde dann eine Membran gelegt und beide in die Messzelle gebracht. In die Messzelle wurden 5 ml zu prüfende Streichfarbe auf die Membran gegeben. Daraufhin ließ man in der Messzelle 3 Minuten lang einen Druck von ca. 0,5 bar auf die Streichfarbe einwirken. Danach wurde die Membran samt daraufgelegter Streichfarbe sofort entfernt, das Löschblatt direkt gewogen und der Wert sofort abgelesen. Die Gewichts Differenz des Löschblatts vor und nach der Messung entspricht der Menge an aus der Streichfarbe verloren gegangenem Wasser. In Tabelle 8 sind die Messparameter für die WRV-Bestimmung zusammengestellt.

Tabelle 8: Parameter der WRV-Messung mit einem $\text{\AA A-}WR_G$ -Messgerät

Zugabevolumen der Streichfarbe	5 ml
Angewandter Druck in Messzelle	0,5 bar
Messdauer	3 Minuten
Messfläche	6,605 cm ²

4.5.3 Bestimmung der Immobilisierungszeit

Die Immobilisierungszeit der Streichfarben wurde mit einem Rheometer der Fa. Bohlin bestimmt, der für diese Untersuchung mit einer Immobilisierungszelle und einer Platte zur Scherung der Streichfarbe ausgerüstet wurde. Der Boden der Immobilisierungszelle besteht aus einer Lochplatte aus Metall. Darauf wurde ein Membranfilter mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Porengröße von $3,2\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt, der mit einem Gummiring abgedichtet wurde. Der Abstand zwischen dem Zellboden und der Scherplatte betrug $200\text{ }\mu\text{m}$.

Auf das Membranfilter wurden 3 ml der zu untersuchenden Streichfarbe gegeben. Die Messung wurde gestartet. Der wässrige Anteil der Streichfarbe wurde dann von unten bei einem Unterdruck von ca. 400 mbar durch den Membranfilter abgezogen. Gleichzeitig wurde die Streichfarbe mit einer konstanten Schubspannung geschert. Die Streichfarben-Viskosität wird dabei bis zum plötzlichen Anstieg gemessen, der die Immobilisierungszeit der Streichfarbe angibt.

4.5.4 Bestimmung der Viskosität mit einem Brookfieldviskosimeter

Die Viskosität der Streichfarben wurde mit einem Viskosimeter des Typs „DV-II +“ der Fa. Brookfield gemessen. Die je nach zu erwartender Viskosität ausgewählte Spindel wurde an dem Viskosimeter eingeschraubt. 200 ml der zu untersuchenden Streichfarbe, die schon auf die vorgegebene Messtemperatur erwärmt worden war, wurde in einem 250 ml Becherglas vorgelegt. Die Spindel wurde dann in die Streichfarbe bis zur Markierung an der Spindel eingetaucht. Der Motor wurde mit einer Umdrehungszahl von 100 UpM und gleichzeitig die Stoppuhr eingeschaltet. Nach 10 Sekunden wurde der angezeigte Wert abgelesen.

4.5.5 Messung des scherabhängigen Fließverhaltens

Das scherabhängige Fließverhalten der Streichfarben wurde ebenso mit dem Rheometer der Fa. Bohlin unter Verwendung eines Platte-Platte-Messsystems gemessen. Die stationäre Platte ist temperierbar. Ca. 0,13 ml Streichfarbe wurde auf diese Platte gegeben und mit der drehbaren Platte kurz homogen verteilt. Der Abstand zwischen den beiden Platten betrug $50\text{ }\mu\text{m}$. Silikonöl wurde dann an den Proberanden gegeben, um die Streichfarbe

vor dem Austrocknen während der Messung zu bewahren. Die Streichfarbe wurde anschließend mit zunehmender Scherrate bis auf 50000 s^{-1} geschert. Dabei wurde die Viskosität der Streichfarbe gemessen.

Das zeitabhängige Fließverhalten wurde ermittelt, indem die Streichfarbe zunächst mit einer Scherrate bis auf 50000 s^{-1} zunehmend belastet und dann von 50000 s^{-1} mit gleicher Scherrate wieder entlastet wurde.

4.6 Papier-Streichen im Labormaßstab

Die Streichfarben wurden mit Hilfe eines Labor-Rakelauftragsgerätes, das motorisch angetrieben ist, aufgetragen. Nachdem das Streichrohrpapier an einem Ende befestigt wurde, wurde die Rakel mit einem bestimmten Anpressdruck darauf befestigt. Die Streichfarbe wurde dann möglichst gleichmäßig auf das Streichrohrpapier an der vorderen Seite der Rakel über die Papierbreite verteilt. Der Motor wurde eingeschaltet. Die Streichfarbe wurde dadurch gleichmäßig über die Papierlänge verteilt. Nachdem die Rakel entfernt wurde, wurde das nasse, gestrichene Papier sofort in den Trockner gebracht. Das Papier wurde einseitig und einmal gestrichen.

Der verwendete Trockner ist ein Walzen-Phototrockner 460 U der Fa. Kindermann mit einstellbarer Umdrehungsgeschwindigkeit. Angewandt wurde eine Geschwindigkeit entsprechend Stufe 8 und einer Temperatur von 40 °C .

Um eine Viskositätsänderung durch Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurden die Streichfarben während des Streichens bei 30 °C unter ständigem Rühren temperiert.

4.7 Bestimmung der papiertechnologischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der Papierproben erfolgte nach mindestens 24-stündiger Konditionierung im Klimaraum bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von $50 \pm 2\%$ und einer Temperatur von $23 \pm 1\text{ °C}$ nach DIN EN 20 187.^[132] Die gestrichenen Papierproben waren unkalandriert.

4.7.1 Bestimmung der flächenbezogenen Masse und Auftragsmasse

Die Bestimmung der flächenbezogenen Masse der Papierproben erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 536.^[133] Die Papierproben wurden mit einem Stanzwerkzeug mit einer Fläche von $9,095 \text{ cm}^2$ ausgestanzt und einzeln genau abgewogen. Die flächenbezogene Masse wurde nach der Gleichung 11 und die Auftragsmasse nach der Gleichung 12 berechnet.

4.7.2 Bestimmung der Dicke bzw. des spezifischen Volumens

Die Papierprobe wurde einzeln mit einem Dickenmessgerät der Papierfabrik GmbH vorm. Brüder Kämmerer in Osnabrück nach DIN-Norm 53105 Teil 1 vermessen.^[99] Von je 10 Messungen für eine Papiersorte wurde der Mittelwert errechnet. Die Papierprobe wurde zwischen zwei parallele, ebene Tastflächen gelegt. Die eine Fläche hatte einen Durchmesser von 16 mm entsprechend einer Messfläche von 200 mm^2 . Diese wurde mit einem Drucktaster vom 100 kPa auf die zu messende Papierprobe weich aufgesetzt. Der angezeigte Wert wurde schnell abgelesen.

4.7.3 Bestimmung der Porosität

Die Bestimmung der Porosität erfolgte mit dem Luftdurchlässigkeits-Messgerät der Fa. Messmer Büchel Modell Nr. K513 nach der Bendtsen-Methode entsprechend DIN 53 120 Teil 1.^[134] Die zu untersuchenden Papierproben wurden gegen einen Dichtring gepresst. Die Fläche des Messkopfs betrug 10 cm^2 . Die Luft aus einem Kompressor durchströmte die Prüffläche mit einem Überdruck von 1,47 kPa.

4.7.4 Bestimmung der Rauigkeit

Die Bestimmung der Rauigkeit erfolgte ebenfalls mit dem Luftdurchlässigkeits-Messgerät der Fa. Messmer Büchel Modell Nr. K513 nach der Bendtsen-Methode entsprechend DIN 53 108.^[135] Es wurde mit einem Überdruck von 1,47 kPa gearbeitet. Die zu messende Papierprobe wurde auf eine Glassplatte gelegt. Auf die Probe wurde dann der mit einem Stahlring als Messkante versehene Messkopf gesetzt. Der angezeigte Wert wurde abgelesen.

4.7.5 Bestimmung der Bedruckbarkeit

Die Bedruckbarkeit der gestrichenen Papiere wurde über Schwärzungsversuche unter Verwendung des IGT-Geräts AC2 Typ J bestimmt. Die für die Schwärzung verwendete Technik war die Offsetdrucktechnik.

Die Papierprobe wurde auf eine Breite von 3,5 cm zugeschnitten und dann auf einem sogenannten Impressumszylinder eingeklemmt. Es wurde ohne Papier-Unterlage auf dem Zylinder gearbeitet.

Die Druckfarbe wurde zunächst mit einer Menge von $0,6 \text{ cm}^3$ mindestens 10 Minuten auf einem Einfärbgerät verrieben, um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erhalten. Sie wurde dann auf eine mit braunem Gummi bekleidete Druckscheibe von dem Einfärbgerät übertragen, indem die Druckscheibe 90 Sekunden lang darauf rotieren gelassen wurde. Danach wurde die eingefärbte Druckscheibe in das IGT-Gerät in seiner Ausgangsposition eingeklemmt und mit einer Kraft von 400 N gegen die Papierprobe gedruckt. Anschließend wurde der Motor gestartet und das eingespannte Papier unter Druck an der Druckscheibe mit einer konstanten Geschwindigkeit von 20 cm/s vorbeigeführt. Die Druckscheibe wurde vor und nach der Einfärbung abgewogen, um die angebotene Druckfarbenmenge quantitativ zu erfassen.

Die geschwärzten (= bedruckten) Papierproben wurden danach durch die Bestimmung des Weißgrads unter Verwendung des Messgeräts Elrepho 2000 und auch visuell von mehreren Personen beurteilt. Je niedriger der Weißgrad der bedruckten Papierprobe ist, desto besser bedruckbar ist die Papierprobe.

4.7.6 Bestimmung der optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Papierproben wurden mit einem Elrepho-Gerät 2000 der Fa. Datacolor Int. nach DIN 53145 Teil 1^[11] bestimmt, mit Ausnahme der Untersuchung der Alterungsbeständigkeit. Bei diesen Versuchsreihen wurden die optischen Eigenschaften mit Color Touch 2PC der Fa. Technidyne gemessen.

Nach der Kalibrierung des Messgeräts wurden die zu messenden Papierproben an die Probenöffnung der Photometerkugel mit einer Blende von 33 mm angedrückt. Bei der Weißgradmessung der geschwärzten Proben musste aufgrund der geringeren Probenbreite die 18 mm Blende genommen werden. Die Papierproben wurden pro Messung vier mal

mit der Normlichtart C/2 bzw. D65/10 belichtet. Jeweils 10 Messungen wurden einmal über einem Papierprobenstapel durchgeführt, durch den kein Licht durchgehen konnte, und dann an Papierproben als Einzelblatt auf einem schwarzen Untergrund.

Von den Messungen über dem Stapel wurde der Reflektionsfaktor R_∞ und von den Einzelblattmessungen der R_0 -Wert erhalten. Die Opazitätswerte wurden nach Gleichung 13 ermittelt.^[136]

4.8 Untersuchung der Alterungsbeständigkeit

Die Untersuchung der Alterungsbeständigkeit der gestrichenen Papiere erfolgte nach ISO 5630 Teil 3.^[137] Der dafür verwendete Klimaschrank war die „Temperature and Humid Chamber PR-2F“ der Fa. Tabai Espec Corp. Japan. Die zu untersuchenden Proben wurden bei einer Temperatur von 80 °C und einer relativen Luftfeuchte von 65 % im Dunkeln beschleunigt gealtert. Die Verweilzeiten betrugen 6, 12 und 24 Tage. Nach diesen Zeiten wurden die Proben vor der weiteren Untersuchung mindestens über Nacht unter standardisierten Klimabedingungen (nach DIN EN 20 187)^[132] konditioniert.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei fragmentierter Stärke handelt es sich um eine neuartige Mikropartikel-Stärke, die aufgrund ihrer molekularen Struktur besondere Anwendungseigenschaften entfaltet.

Ziel dieser Arbeit war es, die spezifischen Eigenschaften und Wirkungsmechanismen derartiger mikropartikulärer, hydrophiler Produkte im Hinblick auf ihre Anwendung als Bindemittel-Komponente für das Papier-Streichen festzustellen.

Im Vergleich zu einer konventionellen Stärke weist die fragmentierte Stärke herstellungsbedingt besondere Eigenschaften auf, die ihren Einsatz als Bindemittel-Komponente in Streichfarben begünstigen können. Nach vorangegangenen Untersuchungen zeigt die fragmentierte Stärke offensichtlich eine hohe Affinität zu Füllstoffen (Calciumcarbonaten) und Fasern. Außerdem tendiert sie nicht dazu, zu verkleistern und zu retrogradieren.^[13, 14]

Die zu untersuchenden fragmentierten Stärken wurden im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojekts von Emsland-Stärke GmbH hergestellt. Sie unterscheiden sich im Vernetzungsgrad, in der Rohstoffquelle, in chemischer Derivatisierung und in der Ladung. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf fragmentierten Kartoffelstärken.

Zur Charakterisierung der fragmentierten Stärke wurde zunächst die Partikelgrößenverteilung mit einem Lichtstreuungsmessgerät bestimmt. Dabei wurde die Stärke ohne spezielle mechanische oder chemische Dispergierung in Abhängigkeit von der Quellzeit und Temperatur gemessen.

Über die Bestimmung des End-Sedimentvolumens wurde das Quellvermögen der Stärke sowie der Effekt der gelösten Salzionen auf diese ermittelt. Dazu wurde das Verkleistungsverhalten und die Retrogradationstendenz der fragmentierten Stärke auch bei höheren Konzentrationen festgestellt.

Zur Beurteilung der technologischen Eignung der Produkte waren verschiedene abgeleitete Eigenschaften zu bestimmen, die auch eine Aussage über die zugrunde liegenden Wirkungsmechanismen gestatten. Die Beurteilung erfolgte über die Messung der Streichfarben-Viskosität in Abhängigkeit von der Stärkekonzentration bzw. von der Scherrate, über Zentrifugationsversuche und die Bestimmung des

über Zentrifugationsversuche und die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens der Streichfarbe, sowie über die Bestimmung der Immobilisierungszeit.

Die spezifische Wirkung von fragmentierten Stärken auf die Stricheigenschaften wurde anhand von Messungen der Papier-Dicke, Porosität, Rauigkeit, Bedruckbarkeit und optischen Eigenschaften beurteilt.

Die Alterungsbeständigkeit der Endprodukte wurde ebenfalls untersucht.

5.1 Eigenschaften fragmentierter Stärken

Aus den Messungen der Partikelgröße der fragmentierten Stärken wurden folgende Erkenntnisse gewonnen: Die Stärkeprodukte bestehen herstellungsbedingt aus unterschiedlich großen Aggregaten von Primär-Partikeln. Im Trockenzustand sind ca. 96 % der Stärkefragmente größer als 60 μm . Die Größe der Primär-Partikel, aus denen sich diese zusammensetzen, ist in der Regel kleiner als 10 μm .

Beim Quellen im Wasser lösen sich die Stärke-Aggregate, auch ohne spezielle mechanische Dispergierung, mit unterschiedlicher Geschwindigkeit voneinander. Aggregate, die nur über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, trennen sich sofort nach dem Suspendieren in Wasser. Diejenigen Primär-Partikel, die über Verschlaufungen der Polysaccharidstränge („hairs“) physikalisch vernetzt sind, zerfallen langsamer und stufenweise in die kleineren Aggregate und Einzelpartikel.

Stärkere chemische Vernetzung begrenzt die Quellung und dadurch den Zerfall eines Stärkefragments.

Bei einer kompakten Struktur der fragmentierten Stärke, wie sie bei Reisstärke vorliegt, zerfallen die großen Aggregate nur langsam. Der Anteil der kleinen Aggregate nimmt praktisch bei Raumtemperatur mit der Quellzeit kaum zu.

Die hydrophoberen Gruppen bei Hydroxypropyl-Derivaten verlangsamen ebenfalls den Zerfall. Aufgrund der Kompaktierung der Stärkepartikel in Wasser durch diese Gruppen werden aber etwas kleinere Stärkepartikel im Vergleich zu underivatisierter fragmentierter Stärke von vergleichbarem Vernetzungsgrad erhalten.

Die Quellung und auch der Zerfall der Stärkefragmente wird durch Temperaturerhöhung begünstigt. Durch die beschleunigte Quellung und die thermische Bewegung der Stärkepartikel können die Verschlaufungen der Polysaccharidstränge leichter aufgelöst werden.

Zum Teil nimmt bei Temperaturerhöhung bei genügend langer Quellzeit die Größe der feinen Partikel noch etwas ab, was auf die Elastizität der vernetzten Primärpartikel hinweist. Das molekulare Netzwerk schrumpft, weil die Kettensegmente beweglicher sind und die elastische Rückstellkraft ansteigt.

Die fragmentierte Stärke quillt abhängig vom Vernetzungsgrad und von der Ladungsstärke unterschiedlich stark. Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt das Quellvermögen wegen der kürzeren Netzbögen ab, aber mit steigender Ladungsstärke weitet sich das Netzwerk durch stärkere gegenseitige Abstoßung gleichnamiger Ladungen stärker auf.

Der Salzgehalt im Medium beeinflusst die Quellung der Stärkefragmente. Er führt zur Schrumpfung der Stärkepartikel. Dieser Effekt ist bei fragmentierter Stärke mit niedriger Vernetzung wegen besserer Kontrahierungsmöglichkeit sowie bei den stark geladenen Produkten aufgrund der teilweisen Abschirmung der Ladung deutlicher ausgeprägt. Durch die starke Schrumpfung der Stärkepartikel nimmt auch die Viskosität aufgrund kleinerem hydrodynamischem Volumen ab.

Unabhängig von den Stärketypen tendiert die fragmentierte Stärke dazu, auch bei höheren Stärkekonzentrationen nicht zu verkleistern und zu retrogradieren. Bei höherer Konzentration, zum Teil erst bei einer Konzentration von 15 %, erhöht sie aber unterhalb der Kartoffelstärke-Verkleisterungstemperatur die Suspensions-Viskosität. Die Viskositätserhöhung wird durch weitergehende Quellung der Stärkepartikel hervorgerufen. Sie ist dadurch umso stärker, je stärker die Stärkepartikel quellen können und je höher die Stärkekonzentration ist.

5.2 Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Streichfarbeneigenschaften

Es wurde festgestellt, dass die fragmentierte Stärke im Unterschied zur Anwendung konventioneller Stärken direkt und ohne Vorkochen in der wasserbasierenden Streichfarbe eingesetzt werden kann. Voraussetzung ist dabei eine genügend lange Quellzeit.

Als quellbare und hydrophile Bindemittel-Komponente erhöht die fragmentierte Stärke im Gegensatz zum Latexbinder die Streichfarben-Viskosität, was auf die stärkere Wechselwirkung zwischen den Stärkepartikeln und Pigmenten zurückzuführen ist.

Bei gleicher Einsatzmenge liegt also die Viskosität der Streichfarbe mit fragmentierter Stärke zwischen jener mit löslicher Stärke bzw. mit vollsynthetischem Latex.

Der Feststoffgehalt der Streichfarbe nimmt mit steigender Konzentration der fragmentierten Stärke wegen der beeinträchtigten Verarbeitbarkeit ab.

Aus den Untersuchungen der Packungsdichte ist festzustellen, dass die fragmentierte Stärke im Gegensatz zum Latexbinder das Volumen der Pigment-Packung erhöht. Die voluminösen Gelpartikel bilden mit Pigmenten lockere und voluminöse Aggregate.

Die fragmentierte Stärke wirkt als Abstandhalter in der Packung (Spacer-Wirkung). Diese Wirkung hängt auch vom Vernetzungsgrad, Feinheitsgrad und anderen Faktoren, die das Quellvermögen der Stärkepartikel beeinflussen, ab. So ist die Spacer-Wirkung umso stärker, je stärker die Stärkepartikel quellen können sowie je höher deren Konzentration ist.

Neben dieser besonderen Wirkung ist fragmentierte Stärke auch in der Lage, den Einbau der Latexpartikel in die Feststoff-Packung zu unterstützen.

Die in der Streichfarbe gebildeten Aggregate von Stärkepartikeln und Pigmenten werden durch intensive Scherung teilweise zerstört, wodurch die Streichfarben-Viskosität abnimmt. Die Streichfarbe verhält sich strukturviskos.

In einer stärkefreien Vergleichsfarbe werden durch relativ geringe Scherkräfte ebenfalls lockere Aggregate gebildet, die aber unter intensiver Scherung wieder zerstört werden. Im Vergleich zu diesen sind die Aggregate von Stärkepartikeln und Pigmenten scherstabiler, weshalb deren Streichfarbe bei hoher Scherung viskoser ist.

Mit fragmentierter Stärke kann das Wasser bei Ausübung äußerer Kraft in der Streichfarbe besser zurückgehalten werden. Dies ist zum einen auf die Hydrophilie und das Wasseraufnahmevermögen der fragmentierten Stärke zurückzuführen und zum anderen auf die durch fragmentierte Stärke erhaltene porösere nasse Strichstruktur.

Außerdem beeinflusst das Quellvermögen der Stärkepartikel, direkt und indirekt durch Porenbildung, die Streichfarben-Eigenschaften. Das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe nimmt mit stärkerer Vernetzung der Stärkepartikel sowie bei Teil-Hydrophobierung ab.

Eine fragmentierte Reisstärke hält im Vergleich zu jener aus Kartoffelstärke mit gleichem Vernetzungsgrad mehr Wasser in der Streichfarbe zurück. Vom Ursprung her hat die

Reisstärke kleinere, kompaktere und festere Körner als die Kartoffelstärke. Dadurch entstehen durch Extrudieren kleine Partikel mit besonders aktiver Oberfläche.

5.3 Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Eigenschaften der gestrichenen Papiere

Die spezifische Wirkung der fragmentierten Stärke auf die Struktur der Streichfarbe bleibt auch in der Struktur des damit hergestellten Strichs weitgehend erhalten.

Das gestrichene Papier mit fragmentierter Stärke ist bei gleicher Auftragsmasse der Strichschicht dicker als dasjenige mit Referenzfarbe. Die Spacer-Wirkung von fragmentierter Stärke und die stärkere Wechselwirkung der Stärkepartikel mit Pigmenten führt zum Aufbau einer lockereren und voluminöseren Strichschicht.

Die Strichvolumen-Erhöhung hängt vom Quellvermögen und dadurch vom Vernetzungsgrad der Stärkepartikel sowie vom Feinheitsgrad der Partikel ab. Stärkere Vernetzung wirkt dem Quellvermögen und der Spacer-Wirkung entgegen. Es wurde auch festgestellt, dass tendenziell kleinere Stärkepartikel eine geringere Spacer-Wirkung zeigen.

Eine solche lockere Strichschicht zeigt deshalb eine höhere Porosität, die umso höher ist, je stärker die Spacer-Wirkung der Stärkepartikel ist.

Die Parallelität der Streichfarbenstruktur mit der Strichstruktur zeigt, dass die Strichstruktur schon in der Streichfarbe vorgebildet ist. Man kann sich vorstellen, dass in der Streichfarbe teilweise sperrige Aggregate entstehen, die anschließend im Strich nicht so dicht gepackt werden können.

Beim Verdampfen von Wasser lagern sich weitere Feststoffkomponenten, die vorher nicht aggregiert waren, an die Aggregate an. Aus den Zwischenräumen entstehen dadurch voluminöse Poren. Zudem schrumpfen auch die Stärkepartikel durch Trocknung.

Die Stärkepartikel wirken zunächst als Abstandhalter (Spacer) und bilden gleichzeitig den Kitt für die Ausbildung fester, überwiegend mineralischer Strukturen.

Mit poröserer Strichstruktur weist das gestrichene Papier mit fragmentierter Stärke im Vergleich zur Vergleichsprobe eine Oberfläche mit höherer Mikrorauigkeit auf. Insgesamt ist es aber ebener und zeigt eine bessere Faserabdeckung durch den voluminöseren

Strich. Durch die höhere Oberflächenrauigkeit wird die Bedruckbarkeit des gestrichenen Papiers mit fragmentierter Stärke beeinträchtigt.

Um die Oberflächen-Mikrorauigkeit des Strichs zu verringern, kann fragmentierte Stärke mit kleineren Partikeln und geringerer Spacer-Wirkung eingesetzt werden. Die entstandenen Poren sind dadurch kleiner. Dafür ist aber die erzielbare Strichdicke geringer.

Einen kleinen positiven Beitrag leistet eine solche porösere Strichstruktur auf die optischen Eigenschaften des gestrichenen Papiers. Durch eine größere Porenoberfläche und damit der Grenzfläche zwischen Luft und Pigmenten wird die Lichtstreuung verstärkt und somit die Opazität des gestrichenen Papiers erhöht. Der Weißgrad bleibt praktisch unverändert.

Aus den Untersuchungen der Alterungsbeständigkeit der gestrichenen Papiere aus unterschiedlichen Formulierungen ist festzustellen, dass der teilweise Ersatz des Latexbinders durch fragmentierte Stärke den Weißgradverlust bei thermischer Alterung verringern kann.

Der Weißgradverlust beruht auf der Vergilbung und Verdunkelung der Papierkomponenten, wofür bei den gestrichenen Papieren überwiegend der Abbau des synthetischen Polystyrol-Butadien-Latex verantwortlich ist. Es hat sich gezeigt, dass die reinen Filme des Latexbinders in feucht-warmer Lagerung im Dunkeln stark vergilben, diejenigen von fragmentierter Stärke jedoch nicht.

5.4 Ergebnisse eines Pilotversuchs

Die Streichfarbe mit fragmentierter Stärke zeigte beim Versuch im Pilotmaßstab gute Verarbeitbarkeit und Laufeigenschaften.

Sie wurde als Vorstrich aufgetragen. So erhält man eine Grundlage für den Topstrich, die tendenziell voluminöser ist und die Fasern besser abdecken kann. Auf diese Weise erzielt man nach dem Aufbringen des Deckstrichs eine deutlich bessere Oberfläche.

Außer der Strichvolumenerhöhung wurden andere spezifische Eigenschaften von Strichen mit fragmentierter Stärke, die im Laborversuch beobachtet wurden, im Pilotversuch ebenfalls festgestellt. Die Bedruckbarkeit des Deckstrichs wurde vom Einsatz von fragmentierter Stärke im Vorstrich nicht beeinträchtigt.

6 Resumé

Durch Kombination chemischer Vernetzung und mechanischer Zerkleinerung in einem Extrusionsprozess wird ein neuartiges mikropartikuläres Stärkeprodukt, die so genannte fragmentierte Stärke, erhalten. Diese weist aufgrund ihrer molekularen Struktur besondere Anwendungseigenschaften auf. Die Aufklärung dieser Besonderheiten von fragmentierten Stärken und ihres Anwendungspotenzials als Bindemittel-Komponente in Streichfarben war das Ziel dieser Arbeit.

Herstellungsbedingt hat fragmentierte Stärke eine Kern/Mantel-Struktur („hairy ball“), der aus einem dichter vernetzten, deshalb unlöslichen, Kern und einer weniger dicht vernetzten Oberfläche besteht. Als ein vernetztes Produkt quillt die fragmentierte Stärke im Wasser unter Bildung von Hydrogelen, wodurch die aus losen, amorphen Polysaccharidsträngen bestehende Oberfläche („hairs“) aktiviert wird. Die Wirkung der fragmentierten Stärke ist überwiegend auf den Hydrogelmantel auf der Partikeloberfläche zurückzuführen.

Im Trockenzustand setzt sich die fragmentierte Stärke aus Primär-Partikeln zusammen, die in unterschiedlichen Größen aggregieren. Zirka 96 % der Stärkefragmente sind größer als 60 µm, wobei die Primär-Partikel selbst in der Regel kleiner als 10 µm sind. Die Aggregate werden während des Trocknungsprozesses bei der Herstellung gebildet und sind nur über die dabei entstandenen Wasserstoffbrückenbindungen sowie über Verschlaufungen der Polysaccharidstränge physikalisch miteinander verbunden.

Ein solches partikuläres Stärkeprodukt kann direkt und ohne Vorkochen in der wasserbasierenden Streichfarbe eingesetzt werden.

Die Hydrogele von fragmentierter Stärke zeigen im Vergleich zum Latexbinder eine stärkere Wechselwirkung mit Pigmenten und bilden dabei lockere, voluminöse Aggregate aus, die aber durch eine intensivere Scherung teilweise zerstört werden können. Dadurch zeichnet sich eine Streichfarbe mit dieser Stärke durch eine höhere Viskosität aus und ist strukturviskos.

Mit voluminösen Aggregaten von Stärkepartikeln und Pigmenten als Bausteine wird eine voluminöse nasse Strichschicht erhalten, die aufgrund geringerer Packungsdichte beim Trocknen zu einem sehr porösen Strich führt. Gleichzeitig bilden die Stärkepartikel beim

Trocknen der Streichfarbe den Kitt für die Ausbildung einer festen, voluminösen und porösen Strichstruktur. Die dadurch entstehende hohe Porosität beeinträchtigt teilweise die Bedruckbarkeit, führt aber zu einer besseren Faserabdeckung.

Fragmentierte Stärke verbessert auch das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe und unterstützt den Einbau von Latexpartikeln in die Pigmentpackung.

Die Wirkung von fragmentierter Stärke beruht auf ihrem Quellvermögen und wird deshalb unter anderem von folgenden Faktoren beeinflusst: Vernetzungsgrad, chemische Modifizierung mit hydrophoberen oder geladenen Gruppen und von äußeren Einflüssen wie Salzionen im Quellmedium. Das Quellvermögen der Stärkepartikel verringert sich mit zunehmendem Vernetzungsgrad oder durch Vorhandensein von hydrophoberen Gruppen sowie durch Salzionen im Suspensionswasser. Zunehmende Ladungsstärke bewirkt das Gegenteil.

Nach Abwägung der positiven gegenüber den ungünstigen Verarbeitungs- und Produkteigenschaften kann festgestellt werden, dass sich fragmentierte Stärke durchaus als Bindemittelkomponente für das Papier-Streichen eignet. Dies wurde auch durch einen technischen Pilotversuch bestätigt.

7 Perspektiven

Die Untersuchungen mit fragmentierten Stärken haben deren besondere Neigung zur Ausbildung recht stabiler, sperriger Aggregate mit Pigmenten gezeigt. Die Striche mit fragmentierter Stärke sind voluminös und porös. Somit eignet sich fragmentierte Stärke insbesondere für die Anwendung als Bindemittelkomponente in der ersten Strichschicht bei mehrfacher Papier-Beschichtung.

Für die Anwendung im Einfachstrich sind allerdings im Hinblick auf die Bedruckbarkeit des gestrichenen Papiers weitere Optimierungen nötig, wie zum Beispiel die industrielle Herstellung der fragmentierten Stärke mit hohem Feinheitsgrad.

Aufgrund ihres großen Beitrags zum Wasserrückhaltevermögen und zur Porosität hat fragmentierte Stärke auch ein Potenzial für den Einsatz als Cobinder in Streichfarben für die Beschichtung von Karton. Für diese Anwendung muss die Streichfarbe aufgrund der hohen Temperatur und Wasserabsorption des zu streichenden Kartons ein hohes Wasserrückhaltevermögen besitzen.^[138] Der Strich eines Faltschachtelkartons soll auch sehr porös sein, weil dies für die Verklebbarkeit des Produkts wichtig ist.^[138]

Im Hinblick darauf sollte der Temperatureinfluss auf das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben weiter untersucht werden.

Auch außerhalb der hier betrachteten Papierindustrie ist die Verwendung solcher preisgünstiger Hydrogel-Mikropartikel für die verschiedensten Anwendungen, insbesondere in Verbindung mit mineralischen Materialien, denkbar.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ Möller, E.; Borchers, B.; Wilken, R.: *Stärke - wichtiges Additiv in der Papierwirtschaft*. Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie 7. Symposium. 2001. p. 183.
- ² Möller, E.: *Entwicklung der Rohstoffbasis und des Bedarfs der Papierindustrie an Industriestärke in Europa in Stärke als Promoter für das Erzielen optimaler Stoff- und Papiereigenschaften* - PTS Manuskript SE 558. 2005. p. C01-8.
- ³ Möller, E.; Borchers, B.; Wilken, R.: *Stärke - wichtiges Additiv in der Papierwirtschaft*. Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie 7. Symposium. 2001. p. 178.
- ⁴ Glittenberg, D.: *Stärke-ein wandlungsfähiger, nachwachsender Rohstoff für die Papierindustrie*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 2001. 22: p. 1508.
- ⁵ Möller, E.; Borchers, B.; Wilken, R.: *Stärke - wichtiges Additiv in der Papierwirtschaft*. Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie 7. Symposium. 2001. p. 183.
- ⁶ Möller, E.; Borchers, B.; Wilken, R.: *Stärke - wichtiges Additiv in der Papierwirtschaft*. Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie 7. Symposium. 2001. p. 184 – 196.
- ⁷ Gruber, E.: *Stärke in Unterlagen zur Vorlesung „Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe“*. 2000. p. 13 - 14.
- ⁸ Götsching, L.; Katz, C.: *Papier Lexikon*. Band 3 Fachbegriffe R - Z. 1999. p. 287.
- ⁹ *Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. 2004. p. 35.
- ¹⁰ Hemmes, J.-L.; Bergh, N.-O.; Glittenberg, D.: *Maßgeschneiderte Spezialstärken zur Optimierung unterschiedlicher Streichverfahren und Papierqualitäten*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1994. 7: p. 260.
- ¹¹ Brouwer, P. H.; ter Veer, B. C. A.: *Beziehungen zwischen der Bindekraft von Stärken im Strich und dem Trockengehalt der Streichfarbe*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1998. 16: p. 732.
- ¹² Brouwer, P. H.; ter Veer, B. C. A.: *Beziehungen zwischen der Bindekraft von Stärken im Strich und dem Trockengehalt der Streichfarbe*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1998. 16: p. 730.
- ¹³ Gruber, E.; Dintelmann, T.; Müller, P.: *Stärke einmal anders-fragmentierte Stärke, ein Produkt mit ungewöhnlichen Eigenschaften in Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung* - PTS Manuskript SE-SY 2058 MUC. 2000. p. 3 - 1.

-
- 14 Dintelmann, T.: *Untersuchungen zum Einsatz von granulären Stärkeprodukten bei der Herstellung von Papier*. Dissertation, Technische Universität Graz. 1999. p. 53.
 - 15 Gruber, E.; Dintelmann, T.; Müller, P.: *Stärke einmal anders-fragmentierte Stärke, ein Produkt mit ungewöhnlichen Eigenschaften in Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung* - PTS Manuskript SE-SY 2058 MUC. 2000. p. 3 - 3.
 - 16 Dintelmann, T.: *Untersuchungen zum Einsatz von granulären Stärkeprodukten bei der Herstellung von Papier*. Dissertation, Technische Universität Graz. 1999. p. 54.
 - 17 Gruber, E.; Dintelmann, T.; Müller, P.: *Stärke einmal anders-fragmentierte Stärke, ein Produkt mit ungewöhnlichen Eigenschaften in Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung* - PTS Manuskript SE-SY 2058 MUC. 2000. p. 3 - 5 bis 3 - 6.
 - 18 Gruber, E.; Nagel, D.: *Retentionssysteme mit fragmentierten Stärken in Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung*. PTS Symposium. 2002. p. 8-1 - 8-14
 - 19 Tegge, G.: *Chemische Zusammensetzung und Konstitution in Stärke und Stärkederivate*. 1984. p. 29 - 31.
 - 20 Vollhardt, P.: *Kohlenhydrate, Polyfunktionelle Naturstoffe in Organische Chemie*. 1988. p. 1098 - 1099.
 - 21 Gruber, E.: *Stärke in Unterlagen zur Vorlesung „Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe“*. 2000. p. 11.
 - 22 Meyer, B.: *Stärke-Struktur und Eigenschaften in Cellulose und Stärke*. VCI-Symposium. 1984. 25: p. 4 - 5.
 - 23 Tegge, G.: *Eigenschaften der Stärke in Stärke und Stärkederivate*. 1984. p. 42.
 - 24 Tegge, G.: *Eigenschaften der Stärke in Stärke und Stärkederivate*. 1984. p. 53 - 61.
 - 25 Collison, R.: *Swelling and gelation of starch in Starch and its Derivates*, Radley, J. A, Editor. 1968. p. 168.
 - 26 Colonna, P.; Buleon, A.; Mercier, C.: *Physically modified starches in Starch: Properties and Potential*, Galliard, T., Editor. 1987. p. 96.
 - 27 Mercier, C.: *Effect of Extrusion-Cooking on Potato Starch Using a Twin Screw French Extruder*. Starch/Stärke. 1977. **29**(2): p. 49.
 - 28 Colonna, P., Buleon, A., Mercier, C.: *Physically modified starches in Starch: Properties and Potential*, Galliard, T., Editor. 1987. p. 88.
 - 29 Charbonniere, R.; Duprat, F.; Guilbot, A.. Cereal Sci. Today. 1973. **18**(57).

-
- 30 Elias, H.-G.: *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften (Band 2)*. 6. ed. 2001. p. 354 - 357.
- 31 Ruttscheid, A.: *Synthese und Charakterisierung von superabsorbierenden Polymeren mit Kern/Schale-Struktur*. Dissertation, Universität Duisburg. 2004. (Original-Publikation: Flory, P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. 1953.)
- 32 Elias, H.-G.: *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften (Band 2)*. 6. ed. 2001. p. 356.
- 33 Bruun, S. E.: *Starch in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 244.
- 34 Meyer, B.: *Stärke-Struktur und Eigenschaften in Cellulose und Stärke*. VCI-Symposium. 1984. 25: p. 6 - 7.
- 35 Brouwer, P. H.; ter Veer, B. C. A.: *Beziehungen zwischen der Bindekraft von Stärken im Strich und dem Trockengehalt der Streichfarbe*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1998. 16: p. 732.
- 36 Bergh, N.-O.; Hemmes, J.-L.: *Principles of starch technology*. APV-Jahrestagung. 1990. p. 7.
- 37 Rutenberg, M. W.; Solarek, D.: *Hydroxyalkylstarches in Starch Chemistry and Technology*, 2. ed., Whistler, R. L., et al., Editors. 1984. p. 344.
- 38 Rutenberg, M. W.; Solarek, D.: *Cross-Linked Starch in Starch Chemistry and Technology*, 2. ed., Whistler, R. L., et al., Editors. 1984. p. 325.
- 39 Tegge, G.: *Modifizierte Stärken in Stärke und Stärkederivate*. 1984. p. 188 - 189.
- 40 Müller, P. M.; Gruber, E.: *Teilhydrophobisierte kationische Stärken für den Einsatz bei der Oberflächenleimung von Papier*. Das Papier. 2000. 2: p. T22 - T28.
- 41 Wilfinger, H.: *Die Papierstreicherei als unentbehrlicher Arbeitsgang bei der Herstellung von Druckträgern in Einführung in das Streichen von Papier und Karton*. PTS-Lehrgang. 1990. p. 1 - 2.
- 42 Brouwer, P. H.; ter Veer, B. C. A.: *Beziehungen zwischen der Bindekraft von Stärken im Strich und dem Trockengehalt der Streichfarbe*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1998. 16: p. 730 - 731.
- 43 Weigl, J.; Kogler, W.: *Anforderungen an das Streichrohpapier in Einführung in das Streichen von Papier und Karton*. PTS – Lehrgang. 1990. p. 5 - 5.

-
- 44 Beck, U., et al.: *Streichfarbenstruktur und Wasserrückhaltevermögen*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1983. 16: p. 561 - 565.
- 45 Lehtinen, E.: *Introduction to pigment coating of paper* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. 2000. p. 15.
- 46 Weigl, J.; Geyer, R.; Kogler, W.: *Rohstoffe für die Herstellung von Streichfarben - Streichpigmente und deren Dispergierung* in *Einführung in das Streichen von Papier und Karton*. PTS – Lehrgang. 1990. p. 6 - 2.
- 47 Lehtinen, E.: *Coating pigments - general* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. 2000. p. 61 - 62.
- 48 Huggenberger, L.; Arnold, M.; Köster, H. H.: *Ground calcium carbonate* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 95 - 102.
- 49 Hottenträger, E.: *Rohstoffe für die Herstellung von Streichfarben - Bindemittel und Zusatzstoffe* in *Einführung in das Streichen von Papier und Karton*. PTS - Lehrgang. 1990. p. 7-3.
- 50 Lehtinen, E.: *Coating binders - general* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. 2000. p. 189.
- 51 Distler, D.: *Einführung in Wäßrige Polymerdispersionen*. 1999. p. 10.
- 52 Hottenträger, E.: *Rohstoffe für die Herstellung von Streichfarben - Bindemittel und Zusatzstoffe* in *Einführung in das Streichen von Papier und Karton*. PTS - Lehrgang. 1990. p. 7-3.
- 53 Kloow, G.: *Carboxy methyl cellulose* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 266.
- 54 Chonde, Y.; Roper, J.; Salminen, P.: *A review of wet coating structure: Pigment/Latex/Cobinder interaction and its impact on rheology and runnability*. Dow - Paper Latex. 2: p. 76.
- 55 Whalen-Shaw, M.: *Coating structure - Part I: A mechanistic view to the development of wet coating structure*. TAPPI Coating Conference. 1989. p. 9 - 18.
- 56 Salminen, P.; Toivakka, M.: *Consolidation of coating layer* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 677.
- 57 Grön, J.: *Coating structure* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 232, 707.

-
- 58 Hagemeyer, R. W.: *The effect of pigment combination and solids concentration on particle packing and coated paper characteristics, I. Relationship of particle shape to particle packing*. Tappi. 1960. **43**(3): p. 277 - 288.
- 59 Lehtinen, E.: *Coating pigments - general* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. 2000. p. 63.
- 60 Salminen, P.; Toivakka, M.: *Water retention of a coating colour* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 680 - 681. (Original-Publikation: Letzelter, P.; Eklund, D. E.: *Coating color dewatering in blade coaters*. Tappi Coating Conference Proceedings. 1993. p. 247.)
- 61 Bown, R.: *Papermaking and coating pigments - a review* in *The fundamentals of papermaking materials*, Baker, C. F., Editor. 1997. p. 111.
- 62 Roper, J.: *Rheology of pigment slurries and coating formulations* in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 640 - 642, 657 - 671.
- 63 Bown, R.: *Papermaking and coating pigments - a review* in *The fundamentals of papermaking materials*, Baker, C. F., Editor. 1997. p. 106 - 109.
- 64 Weigl, J.; Großmann, H.; Grenz, R.: *Die heutige Herstellung von Druck-, Administrations- sowie Schreibpapieren und ihre Alterungsbeständigkeit*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1992. 11/12: p. 474.
- 65 Hanecker, E.; Le, P. C.; Wilken, R.: *Chemisch-physikalische Vorgänge und Eigenschaftsänderungen bei der Alterung von Papier*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1992. 13: p. 521.
- 66 Hofer, H. H., et al.: *Eigenschaftsänderungen von Druckpapieren bei der beschleunigten Feucht-Warm-Alterung in Abhängigkeit ihrer Strichzusammensetzungen, Teil I*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1995. 5: p. 192.
- 67 Fellers, C., et al.: *Ageing/Degradation of Paper*. Report Nr. 1E. Stockholm. 1989.
- 68 Hanecker, E.; Le, P. C.; Wilken, R.: *Chemisch-physikalische Vorgänge und Eigenschaftsänderungen bei der Alterung von Papier*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1992. 13: p. 525.
- 69 Pepelnjak, G.; Letnar, M.; Novak, G.: *Alterungsbeständigkeit ungestrichener und gestrichener graphischer Papiere*. Das Papier. 1995. 2: p. 68.
- 70 Hanecker, E.; Le, P. C.; Wilken, R.: *Chemisch-physikalische Vorgänge und Eigenschaftsänderungen bei der Alterung von Papier*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1992. 13: p. 524.

-
- 71 Chirat, C.; Chapelle, V.: *Heat and light induced brightness reversion of bleached chemical pulps*. 9th. Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry: Oral Presentations. 1997. p. S1-2.
- 72 Bouchard, J., et al.: *Brightness Reversion and brightness loss in fully-bleached kraft pulp: a case study*. CPPA-85th Annual Meeting. 1999. p. B151 - B158.
- 73 Beyer, M., et al.: *Heat-induced yellowing of TCF-Pulps - Mechanistical Aspects and factors that influence the process*. 9th. Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry: Oral Presentations. 1997. p. S2-4.
- 74 Wilson, W. K.; Parks, E. J.: *An analysis of the ageing of paper*. Restaurator. 1979. 3: p. 37 - 61.
- 75 Hofer, H. H., et al.: *Eigenschaftsänderungen von Druckpapieren bei der beschleunigten Feucht-Warm-Alterung in Abhängigkeit ihrer Strichzusammensetzungen, Teil I*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1995. 5: p. 195.
- 76 Pepelnjak, G.; Letnar, M.; Novak, G.: *Alterungsbeständigkeit ungestrichener und gestrichener graphischer Papiere*. Das Papier. 1995. 2: p. 67 - 68.
- 77 Hanecker, E.; Le, P. C.; Wilken, R.: *Chemisch-physikalische Vorgänge und Eigenschaftsänderungen bei der Alterung von Papier*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1992. 13: p. 522.
- 78 Gruber, E.: *Polymerchemie: Eine Einführung in die Chemie und Physikalische Chemie der Makromoleküle*. 1980. p. 64 - 66.
- 79 Doležel, B.: *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. 1. ed. 1978. p. 114, 161.
- 80 Tomasik, P.; Palasinski, Wiejak, S.: *The thermal Decomposition of Carbohydrates, Parts 1 and 2* in Tipson, R. S.; Horton, D.: *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. 1989. 47: p. 203 – 343.
- 81 Beyer, M.; Baurich, C.; Fischer, K.: *Mechanismen der licht- und wärmeinduzierten Vergilbung von Faserstoffen*. Das Papier. 1995. 10A: p. V9.
- 82 Beyer, M.; Baurich, C.; Fischer, K.: *Mechanismen der licht- und wärmeinduzierten Vergilbung von Faserstoffen*. Das Papier. 1995. 10A: p. V12.
- 83 Gruber, E.: *Grundlage der Bleiche: Optische Eigenschaften des Papiers und der Faserstoffe in Unterlagen zur Vorlesung „Chemische Technologie des Zellstoffs und Papiers“*. 2004. p. 11-11.

-
- 84 Hofer, H.-H., et al.: *Eigenschaftsänderungen von Druckpapieren bei der beschleunigten Feucht-Warm-Alterung in Abhängigkeit ihrer Strichzusammensetzungen, Teil II*. Wochenblatt für Papierfabrikation. 1995. 5: p. 228.
- 85 Doležel, B.: *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. 1. ed. 1978. p. 20 - 41.
- 86 Götsching, L.; Katz, C.: *Papier Lexikon*. Band 1 Fachbegriffe A - F. 1999. p. 444.
- 87 Lee, D. I.: *Latex in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 206 - 208.
- 88 Pylkkö, J.: *Mechanical base paper in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 34.
- 89 Willenbacher, N.; Hanciogullari, H.; Radle, M.: *New laboratory test to characterize immobilization and dewatering of paper coating colors*. Tappi Journal. 1999. **82**(8): p. 167.
- 90 Grön, J.; Eklund, D.: *Temperatur effect on rheological and dewatering properties for starch-based coating colors*. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 1998. **13**(1): p. 15.
- 91 Pylkkö, J.: *Mechanical base paper in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 35.
- 92 Hanciogullari, H.: *Synthetic co-binders and thickeners in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 224.
- 93 Willenbacher, N.; Hanciogullari, H.; Radle, M.: *New laboratory test to characterize immobilization and dewatering of paper coating colors*. Tappi Journal. 1999. **82**(8): p. 168.
- 94 Roper, J.: *Rheology of pigment slurries and coating formulations in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 636.
- 95 Willenbacher, N.: *Grundlagen der Rheologie von Papierstreichfarben*. Manuskript zum BASF-Kundenseminar Erfolgreiches Streichen von Papier. 2002. p. 8.
- 96 Lehtinen, E.: *Introduction to pigment coating of paper in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 21.
- 97 Roper, J.: *Rheology of pigment slurries and coating formulations in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 639 - 640.
- 98 Schurz, J.: *Einführung in die Struktur-Rheologie*. 1974. p. 125.

-
- ⁹⁹ DIN 53 105 Teil 1: *Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der mittleren Dicke von Einzelblättern, der Rohdichte und des spezifischen Volumens*. 1977.
- ¹⁰⁰ Götttsching, L.; Katz, C.: *Papier Lexikon*. Band 2 Fachbegriffe G - Q. 1999. p. 442 - 443.
- ¹⁰¹ Wygant, R. W.: *Measurement and effects of paper coating structure in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 735.
- ¹⁰² Schmidt-Thümmes, J.; Schwarzenbach, E.; Prantl, B.: *Anwendungen in der Papier- und Graphischen Industrie in Wäßrige Polymerdispersionen*, Distler, D., Editor. 1999. p. 84 - 85.
- ¹⁰³ Götttsching, L.: *Unterlagen zum Papierprüfungspraktikum II*. 1995. p. 63.
- ¹⁰⁴ Wygant, R. W.: *Measurement and effects of paper coating structure in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 735.
- ¹⁰⁵ Götttsching, L.; Katz, C.: *Papier Lexikon*. Band 2 Fachbegriffe G - Q. 1999. p. 374 - 375.
- ¹⁰⁶ *Messung und Kontrolle der optischen Eigenschaften von Papier* - Manuskript zu dem Gerät Technidyne. **2**. p. 41 - 46.
- ¹⁰⁷ Johnson, R. W., et al.: *Use of Hg-Porosimetry to characterize pore structure and model end-use properties of coated papers in Coating/Papermakers Conference*. 1998: p. 337 - 353.
- ¹⁰⁸ Götttsching, L.; Katz, C.: *Papier Lexikon*. Band 3 Fachbegriffe R - Z. 1999. p. 389.
- ¹⁰⁹ Bos, J. H., et al.: *Das Papierbuch*. Vol. 1. 1999. p. 564 - 565.
- ¹¹⁰ Billmeyer, F. W.; Saltzman, M.: *Grundlagen der Farbtechnologie*. 2. ed. 1993. p. 47.
- ¹¹¹ DIN 53 145 Teil 1: *Meßgrundlagen zur Bestimmung des Reflexionsfaktors, Messung an nicht fluoreszierenden Proben*. 1978.
- ¹¹² Götttsching, L.: *Unterlagen zum Papierprüfungspraktikum II*. 1995. p. 42.
- ¹¹³ Rutenberg, M. W.; Solarek, D.: *Cross-Linked Starch in Starch Chemistry and Technology*, 2. ed., Whistler, R. L., et al., Editors. 1984. p. 324.
- ¹¹⁴ Kulicke, W.-M., et al.: *Swelling and Rheological Studies of Some Starch Hydrogels*. *Starch/Stärke*. 1989. **41**(4): p. 142.

-
- ¹¹⁵ Tegge, G.: *Eigenschaften der Stärke*. 1984. p. 55.
- ¹¹⁶ Blanshard, J. M. V.: *Starch granule structure and function* in *Starch: Properties and Potential*. Galliard, T., Editor. 1987. p. 27.
- ¹¹⁷ Mercier, C.: *Effect of Extrusion-Cooking on Potato Starch Using a Twin Screw French Extruder*. *Starch/Stärke*. 1977. **29**: p. 50.
- ¹¹⁸ Gruber, E.; Nagel, D.: *Retentionssysteme mit fragmentierten Stärken in Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung*. PTS Symposium. 2002. p. 8-3.
- ¹¹⁹ Elias, H.-G.: *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften (Band 2)*. 6. ed. 2001. p. 407 - 408.
- ¹²⁰ Lee, D. I.: *Latex in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 205.
- ¹²¹ Gruber, E.; Nagel, D.: *Retentionssysteme mit fragmentierten Stärken in Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung*. PTS Symposium. 2002. p. 8-6.
- ¹²² Schurz, J.: *Einführung in die Struktur-Rheologie*. 1974. p. 184.
- ¹²³ Glittenberg, D.; Arvola, I.; Becker, A.: *Vergleich nichtionischer und anionischer Stärken im Strich: Auswirkungen auf den Papiermaschinenkreislauf und die Papierqualität*. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 1999. 4: p. 243.
- ¹²⁴ Grön, J.: *Coating structure*, in *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, ed. Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 700.
- ¹²⁵ Pepelnjak, G.; Letnar, M.; Novak, G.: *Alterungsbeständigkeit ungestrichener und gestrichener graphischer Papiere*. *Das Papier*. 1995. 2: p. 68 - 69.
- ¹²⁶ Luo, C.; Götsching, L.: *Technologische Maßnahmen zur Verringerung der lichtinduzierten Vergilbung holzhaltiger Papiere, Teil 2: Schutzwirkung von Pigmentstrichen*. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 1991. 17: p. 635 - 644.
- ¹²⁷ Reinhardt, B.; Arneberg, U.: *Die Vergilbung gestrichener Papiere unter Licht und Temperatur*. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 1987. 6: p. 226.
- ¹²⁸ Krause, T.; Koura, A.: *Die Alterung von Papier, Teil IV*. *Das Papier*. 1979. **33**(1): p. 9 - 13.
- ¹²⁹ Geenen, H.: *Möglichkeiten zur Erhöhung der Weiße von Papieren*. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 1986. 2: p. 41 - 43.

-
- ¹³⁰ Le, P. C.: *Verbesserung der Alterungsbeständigkeit gestrichener Papiere*. PTS News Magazin für die Papierindustrie. 2003. p. 27.
- ¹³¹ Doležel, B.: *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. 1978. p. 161.
- ¹³² DIN EN 20 187: *Normalklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung*. 1993.
- ¹³³ DIN EN ISO 536: *Bestimmung der flächenbezogenen Masse*. 1996.
- ¹³⁴ DIN 53 120 Teil 1: *Bestimmung der Luftdurchlässigkeit, Verfahren für mittlere Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen*. 1979.
- ¹³⁵ DIN 53108: *Bestimmung der Rauheit nach Bendtsen*. 1995.
- ¹³⁶ DIN 53 146: *Bestimmung der Opazität*. 1979.
- ¹³⁷ ISO 5630-3: *Paper and Board-Accelerated ageing-Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65 % relative humidity*. 1996.
- ¹³⁸ Hanciogullari, H.: *Synthetic co-binders and thickeners in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E., Editor. 2000. p. 235.